



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CONTROL ANALÍTICO Y SÍNTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS
CON CURCUMINA.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

GERARDO REYES GARCÍA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

AÑO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: EUGENIO OCTAVIO REYES SALAS**

VOCAL: **Profesor: LUCIA CORNEJO BARRERA**

SECRETARIO: **Profesor: SILVIA CITLALLI GAMA GONZALEZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ARTURO DE JESUS GARCIA MENDOZA**

2° SUPLENTE: **Profesor: GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLEN**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA DEPG.
LABORATORIO 114, SOTANO DEL EDIFICIO B
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

ASESOR DEL TEMA:

OCTAVIO REYES SALAS

SUSTENTANTE:

GERARDO REYES GARCÍA

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 2. ANTECEDENTES | 4 |
| 2.1 Definición de colorante. | 4 |
| 2.1.1 Colorantes. | 4 |
| 2.1.2 Colorantes y Textiles. | 5 |
| 2.1.3 Colorantes y alimentos. | 6 |
| 2.1.4 Clasificación de colorantes naturales. | 7 |
| 2.1.4.1 Usos tradicionales. | 7 |
| 2.1.4.2 Características físicas. | 8 |
| 2.1.4.3 Características químicas. | 8 |
| 2.2 Cúrcuma, palillo o Turmeric. | 11 |
| 2.2.1 Origen | 11 |
| 2.2.2 Curcuma como colorante | 13 |
| 2.2.3 Asociaciones socioculturales | 14 |
| 2.2.4 Curcumina | 17 |
| 2.3 Antecedentes de electroquímica analítica. | 18 |
| 2.3.1 Polarografía. | 19 |
| 2.3.2 Polarografía de corriente directa. | 19 |
| 2.3.3 Potencial de media onda ($E_{1/2}$). | 22 |
| 2.3.4 Polarografía Diferencial de Impulsos. | 22 |
| 2.3.5 Análisis logarítmico del estudio polarográfico. | 23 |
| 2.3.6 Ecuación de Tafel. | 24 |
| 3. OBJETIVOS | 25 |
| 3.1 Objetivo general. | 25 |
| 3.2 Objetivos específicos. | 25 |
| 4. METODOLOGIA | 26 |
| 4.1 Pruebas a realizar | 26 |
| 4.2 Equipo | 26 |

| | |
|---|----|
| 4.3 Mapa conceptual de la metodología | 27 |
| 4.4 Experimentación | 27 |
| 4.5 Reactivos usados | 29 |
| 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS | 30 |
| 5.1 Ensayos con Cu(II) | 30 |
| 5.1.1 Determinación potenciométrica de la pureza de la Curcumina con Cu(II). | 30 |
| 5.1.2 Estudio polarográfico de la curcumina. | 37 |
| 5.1.3 Análisis logarítmico y Gráfica de Tafel de la curcumina. | 44 |
| 5.1.4 Estudio polarográfico de los equilibrios de complejación curcumina-Cu(II) | 46 |
| 5.1.5 Análisis logarítmico y gráfica de Tafel de los equilibrios de complejación entre curcumina y Cu(II). | 59 |
| 5.1.6 Síntesis de los complejos de curcumina y Cu(II). | 61 |
| 5.1.7. Pruebas de solubilidad de los curcuminatos de Cu(II). | 62 |
| 5.2 Ensayos con Ag(I). | 66 |
| 5.2.1 Determinación potenciométrica de la pureza de curcumina usando Ag(I). | 66 |
| 5.2.2 Estudio electroquímico de los equilibrios de complejación entre la curcumina y Ag(I). | 68 |
| 5.2.3 Análisis logarítmico y gráfica de Tafel de los equilibrios de complejación entre la curcumina y Ag(I). | 77 |
| 5.2.4 Síntesis de los complejos de curcumina y Ag(I). | 79 |
| 5.2.5 Pruebas de solubilidad de los curcuminatos de Ag(I). | 79 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 6. CONCLUSIONES. | 82 |
| 7. REFERENCIAS. | 83 |

1. INTRODUCCION

Los colorantes naturales son conocidos desde hace mucho tiempo por su capacidad de dar color a alimentos, pieles y fibras como la lana, la seda y el algodón, pero con la llegada de los colorantes artificiales en 1856, el uso de colorantes naturales disminuyó enormemente. A partir del siglo XX, la industria de los colorantes se vió afectada por la revolución industrial y el creciente uso de colorantes sintéticos, ya que los colorantes sintéticos dominaban casi todos los campos de aplicación posibles desde coloración de plásticos, textiles, pinturas, cosméticos y comida ^[1]. Muchos alimentos procesados han utilizado desde entonces colorantes sintéticos para mejorar su presentación; tales colorantes fueron considerados superiores en brillo, tonalidad y firmeza o estabilidad comparados con los colorantes naturales similares. También, una gran cantidad de fábricas de la incipiente industria química proliferaron por toda Europa y facilitaron a los tintoreros y a la población en general colorantes sintéticos de fácil uso, lo que creó una desviación de los canales convencionales del teñido de prendas tradicionales. Esto diezmó muchos gremios de tintoreros y provocó que se perdieran incontables secretos en el arte de la tinción de fibras. Los colorantes sintéticos se fueron imponiendo en el mercado, con menores precios y mayores volúmenes de producción, logrando que los colorantes naturales fueran desplazados poco a poco. En la actualidad, una nueva conciencia medioambiental, ha revivido el interés en los colorantes naturales. Gran parte de los colorantes sintéticos han sido prohibidos por tener efectos dañinos a la salud ^[2].

Una de las primeras leyes que regulan el uso de aditivos en alimentos creadas en el continente americano es la ley de Alimentos y Medicamentos, que fue el primer paso en el establecimiento de la ley federal integral de protección al consumidor, creada en los Estados Unidos en 1906, esta ley prohibía productos con etiquetados engañosos. En el año de 1938 se promulgó la Ley de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos, que estableció controles de calidad más estrictos.

La enmienda de 1958, que regula el uso de aditivos en alimentos (Food Additives Amendment), estableció que quedan exentas de regulación las sustancias aprobadas anteriormente a esta enmienda, así como también las sustancias denominadas “Generalmente reconocido como seguro” (GRAS, por sus siglas en inglés); también, establece los criterios para la certificación de colorantes sintéticos. En 1960 se incluye una ley dirigida a aditivos colorantes que incluía la cláusula Delaney, que es un requerimiento que debían cumplir las empresas que manufacturaban productos alimenticios; esta cláusula establece que un aditivo que demuestre ser cancerígeno en animales de laboratorio o en el hombre, no importando la dosis, no puede ser usado en alimentos. Esta ley y sus enmiendas aún siguen vigentes^[3].

En México se publicó el reglamento de aditivos para alimentos en el diario oficial de la federación de 1958 donde se permite el uso de 8 colorantes naturales (ancusa, antocianinas, carotenoides, clorofilas, caramelo, achiote, azafrán y cochinilla) y 10 artificiales (rojo 1 a 6, amarillo 4 y 6, azul 2 y violeta 1), siempre y cuando estos se encuentren libres de arsénico, plomo y otros metales pesados. En 1999 en el diario oficial de la federación se publicó el actual reglamento de control sanitario de productos y servicios que en su título 23 que abarca del artículo 201 al 208 establecen los lineamientos para el uso de aditivos y en la última actualización del anexo III del acta de aditivos se nombran los colorantes permitidos y sus límites; según esta lista en México se permite el uso de 9 colorantes naturales y 11 sintéticos que son azoicos (estos están prohibidos en otros países) y tienen muy bajos límites de uso.^[4]

Para una aplicación comercial exitosa de los colorantes naturales, es necesario adoptar técnicas estandarizadas de producción apropiadas para cada colorante, que deriven de estudios científicos que permitan conocer y entender el comportamiento de los colorantes naturales.

Actualmente, existe toda una industria dedicada exclusivamente a la creación, mejora y desarrollo de métodos y tecnología para obtener, cuantificar y aplicar los colorantes existentes. Sin embargo, muchos colorantes naturales aún se manejan de forma

artesanal o semi-artesanal (esto incluye extracción por disolventes a temperatura de ebullición y mordentado usando sales metálicas). Los principales problemas que se han presentado en la producción y empleo de colorantes naturales y que han influido en su relativamente bajo uso, han sido: la falta de estabilidad a la luz, al calor y a medios químicos extremos (pH, sobre todo), además de la falta de reproducibilidad de los tonos.

La mayoría de los colorantes naturales son moléculas susceptibles de participar en procesos redox, además de funcionar como ligantes que forman compuestos de coordinación (complejos) con cationes metálicos como Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} o Fe^{3+} . Estos cationes se encuentran presentes en las sales usadas en el mordentado y la formación de lacas o pigmentos

Los colorantes en general son moléculas con gran afinidad por cationes metálicos y forman complejos, en su mayoría coloridos y según el tipo de catión y la estequiometría se pueden obtener distintos tonos del colorante original o nuevos colores a partir de ellos.

Entre los colorantes naturales más conocidos en alimentos, destaca el extracto de los rizomas de *Cúrcuma Longa L.*, la curcumina.

Las investigaciones sobre curcumina como colorante son escasas y no se tiene información suficiente de sus propiedades; lo poco que se conoce ha sido en su mayoría por las investigaciones sobre su uso medicinal, debido a su excelente poder oxidativo; a pesar de que es usada para dar color, sabor y aroma a diversos productos de la industria de alimentos, su caracterización química como colorante se ha visto limitada.

En este trabajo se busca obtener una metodología, basada en resultados de estudios anteriores sobre colorantes naturales, para obtener complejos con distintos cationes metálicos (en esta caso Cu^{2+} y Ag^+) con curcumina. También se busca que las condiciones de estudio puedan ser aplicadas en un adecuado control analítico de calidad y así mejorar el rendimiento, especificidad y reproducibilidad en la manufactura

de colorantes naturales de mayor estabilidad. Este trabajo plantea un estudio analítico sustentado en pruebas polarográficas y potenciométricas que permitan análisis confiables, rápidos, sencillos, de bajo costo y con bajos límites de detección.

2. ANTECEDENTES

2.1 Definición de colorante.

Se considera colorante a toda aquella sustancia que absorbe luz en la región del espectro visible (380 nm a 750 nm) y que aplicada a un sustrato le confiere a este un color más o menos permanente. En general los colorantes son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. Los colorantes se aplican en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo.

2.1.1 Colorantes.

Los colorantes tienen una historia que acompaña a la del hombre. Desde culturas muy antiguas se emplearon sustancias inorgánicas y orgánicas como colorantes, por ejemplo: en las cuevas de Altamira en España se emplearon carbón de madera y otros minerales (ocre, hematita y manganeso) como colorantes, para grabar y colorear numerosas figuras de animales. Se sabe que desde épocas remotas se usaba el púrpura (murex), el índigo, la alheña (henna), y el carmín (cochinilla) para teñir telas; de estos sólo el púrpura y el índigo eran fijos y no es sino hasta muchos años después que se descubrieron los mordientes entre los cuales destacaba el alumbre y sulfato de aluminio y potasio que daban durabilidad y brillo a las telas teñidas. Hasta 1850, los colorantes conocidos y usados en alimentos eran de origen natural, como el azafrán, la cúrcuma, el rojo de betabel, el rojo de cochinilla, etc.

En 1856 William H. Perkin, al buscar sintetizar quinina, obtuvo una sustancia oscura. Al analizar esta sustancia, Perkin se dio cuenta que era una sustancia colorante que llamó mauveína y que sustituyó al púrpura (murex). Su descubrimiento fue una gran ventaja para la sociedad ya que a partir de entonces se pudieron obtener colorantes más consistentes en calidad, baratos y ya no se dependía de una fuente de suministro. Esto promovió una investigación intensa sobre colorantes, tintas, pinturas etc. que ha dado origen a una de las industrias más grandes del mundo, hoy en día.

2.1.2 Colorantes y Textiles

Los registros más antiguos que hablan del teñido de telas son escritos chinos del año 2600 a.C. En Egipto se han encontrado tumbas con tejidos teñidos y papiros del año 1400 a.C donde se describe el oficio de los tintoreros que usaban el color púrpura. Para el año 750 a.C. las técnicas de teñido se habían refinado y se hacían cultivos de plantas para la obtención de tintes. En el imperio romano la tintorería fue un oficio sumamente importante, había bodegas enteras dedicadas al almacenamiento de tanques con pigmentos y tintas extraídos de moluscos y plantas. Para el siglo V d.C. este arte dejó de expandirse en Europa y sólo quedó el Oriente como reducto de las artes de la tintura.^[6]

No es sino hasta el siglo XII que en Europa se renueva el interés en los talleres de tintorería a partir del comercio con países orientales. Este resurgimiento de la tintorería comenzó en Italia y se expandió hacia Alemania y Francia donde se popularizó la lana escarlata. España, influida por los árabes, desarrolló el arte de la tintorería y después del descubrimiento de América lo expandió, gracias a la importación de nuevos tintes vegetales y animales, además de las técnicas tintoreras del imperio Inca.

En el siglo XVII la tintorería ganó interés científico gracias a trabajos como la teoría del color de Newton. Años más tarde Goethe profundizó en la naturaleza del color y su efecto en el ser humano. Los resultados y conocimiento que obtuvieron acerca del color se encuentran en el artículo Teoría del color de Newton y en la obra “Teoría de los colores” de Goethe^[5].

En el siglo XIX, los avances en química dieron a la tintorería algunos principios teóricos que facilitaron la industrialización de los colorantes, pero a su vez hizo que muchos secretos de este arte, que pasaban de generación en generación, se perdieran. Del mismo modo, para 1870 el uso comercial de colorantes naturales disminuyó y se dio paso a los colorantes sintéticos. Actualmente, se sintetizan una gran variedad de tintes artificiales y sólo algunos colorantes naturales siguen siendo aprovechados en esta

industria, entre ellos están el palo de Campeche, plantas indigoferas, murex, rubia roja (*Rubia tinctorum*), la grana cochinilla y la curcumina entre otros, que por sus cualidades (color, tono, brillo, luminosidad, etc.) y gracias a las nuevas regulaciones en seguridad toxicológica están retomando interés industrial.^[7]

2.1.3 Colorantes y alimentos

Es probable que la industria alimentaria se haya sentido atraída por los colorantes sintéticos a partir de la revolución industrial. Al aumentar la migración de personas a sitios industrializados la dependencia de comida preparada para venderse aumentó. Para las fábricas, el alimentar a sus trabajadores demandó comida a bajo costo y el análisis químico incipiente en esa época, además de la ausencia de obstáculos administrativos permitió que la adulteración de la comida floreciera. Muchos compuestos que contenían elementos inorgánicos resultaban ser baratos y “adecuados” para regresarle el color a alimentos adulterados, por ejemplo el plomo rojo (Pb_3O_4) y el bermellón (HgS) usados en queso y confituras, o el arsenito de cobre con el que se colorearon hojas de té usadas para luego revenderlas^[6].

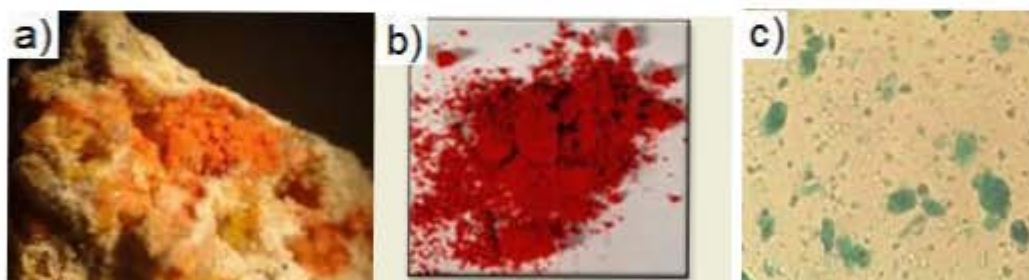


Figura 1.- imágenes de colorantes tóxicos: a) plomo rojo (Pb_3O_4), b) bermellón (HgS) y c) arsenito de cobre. Imágenes tomadas de *Pigments through the ages* <http://www.webexhibits.org/pigments>, consultada marzo 2016)

Al aumentar el uso de estos colorantes, también aumento la preocupación en cuanto a la salud y cada país desarrolló su propia legislación. En 1882 Alemania prohibió el uso de minerales peligrosos como el mercurio, plomo, arsénico y cinc que se usaban frecuentemente como colorantes. Para 1886, el Congreso de los Estados Unidos aprobó el uso de colorantes amarillos en la manufactura de mantequilla y para 1900 muchos otros alimentos utilizaban colorantes sintéticos. En Estados Unidos durante

1906 el acta de pureza de alimentos y drogas (Pure Food and Drugs Act) redujo la lista de colorantes sintéticos permitidos a solo 7. ^[1]

En 1963 la FAO (Food and Agriculture Organization) en conjunto con la WHO (World Health Organization) crearon la Comisión del Codex Alimentarius, que es un organismo internacional que crea y actualiza guías de referencia y estándares para el uso de distintos aditivos usados en fármacos y alimentos. Esto ha permitido uniformidad en las regulaciones de cada país.

Actualmente existen sólo 21 colorantes alimentarios permitidos de los cuales 7 son sintéticos. Esto demuestra cómo la sociedad ha vuelto a poner interés en el uso y extracción de colorantes naturales ya que en general son inocuos para el ser humano, lo que se refleja en el creciente número de estudios científicos que buscan encontrar formas de aprovechamiento y control más eficientes.

2.1.4 Clasificación de colorantes naturales

Existen diversas maneras de clasificar a los colorantes dependiendo de la característica que se use como criterio de distinción. A continuación se mencionan varias clasificaciones de los colorantes.

2.1.4.1 Usos tradicionales.

- Aplicación directa en la fibra.
- Exprimidos: como la secreción del caracol de mar que da un color al oxidarse con el aire.
- Cocción: algunos colorantes mordientes cambian el tono después de su cocción.
- Separación de colorantes: mediante el uso de ceniza o ácidos como con la flor de cártamo.
- Reducción y oxidación: como el añil.

- Mordientes naturales: se sumerge la fibra impregnada con el colorante en agua de lago o pozo que contenga alumbre, tequesquite o hierro; el color cambia dependiendo de la sal mineral que se fije en la fibra.

2.1.4.2 Características físicas.

Colorantes directos: principalmente antocianinas, carotenoides derivados de Chalconas y compuestos carbonílicos α , β insaturados que pueden ser extraídos con una disolución acuosa en frío o caliente. El uso de estos compuestos puede requerir usar ácidos o sales minerales.

Ejemplos:

- Flor de cártamo
- Cúrcuma
- Azafrán
- Cempasúchil

Mordentados: este tipo de colorantes no siempre tienen por sí mismos el poder de entintar, el color se obtiene con un tratamiento especial con sales metálicas solubles que reaccionan sobre la fibra.

Pigmentos: polvos de materias minerales insolubles o colorantes orgánicos precipitados usando sales metálicas. Este tipo de sustancias no tienen la capacidad de entintar pero al mezclarlos con otras sustancias, se forma una pasta o una suspensión que se usa para entintar.

2.1.4.3 Características químicas

Flavonoides: compuestos fenólicos, que en el cuerpo humano funcionan como antioxidantes; se compone de 4 grupos principales flavonoles, flavonas, chalconas y antocianinas. Los flavonoides poseen excelentes propiedades de quelación.

Carotenoides: pigmentos de la familia de los isoprenoides, que se encuentran en plantas fotosintéticas y algunos hongos. Los colores que poseen van, desde el amarillo pálido pasando por el anaranjado, hasta un rojo oscuro.

Quinonas: principalmente naftoquinonas y antraquinonas. Son dicetonas α , β insaturadas que pueden encontrarse en la corteza y raíces de plantas superiores, algunos líquenes y hongos.

Derivados del indol: como el indoxilo o el púrpura de Tiro, que se aplicaban como sustancias incoloras y que al oxidarse dan un color purpura.

Derivados de delphinidina: es una antocianidina, una familia de colorantes azules sensibles al pH, en medios básicos son azules y en disoluciones ácidas dan tonos rojos. Se encuentran naturalmente en frutos de piel negra como uvas moradas, arándanos, grosellas, cerezas y moras.

Betalaínas: son derivados de la tirosina; pueden ser de 2 tipos, betacianinas y betaxantinas. Poseen una base en común, el ácido betalámico, que es la responsable del color en plantas angiospermas (que dan fruto con semilla) y centrospermas (que su semilla se encuentra en el centro de la planta).

Xantonas: son sales altamente alcalinas, se encuentran en frutas y verduras; tienen estructuras análogas a la antraquinona, pero solo poseen un grupo carbonilo por lo cual tienden más al amarillo, como la euxantona. En general, son compuestos que poseen un heterociclo de xanteno oxidado en la posición 9. Se han identificado xantonas con actividad antiinflamatoria, antioxidante y antibacteriana entre otras.

Tanino: en general son ésteres de azúcares con ácidos fenólicos; se producen en distintas partes de las plantas y funcionan como antisépticos y como defensa ante algunos herbívoros.

A continuación se presenta una tabla con el resumen de la clasificación química de los colorantes naturales.

Tabla 1.- Clasificación de colorantes por su naturaleza química; los intervalos de absorción pueden variar dependiendo del disolvente ^[8]. Tabla tomada del libro *Colorantes Naturales* de Sing de Ugaz O.L. pp. 4.

| Naturaleza química | Ejemplos | Color predominante | λ_{max} (nm) aproximada |
|-------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------------------|
| Tetrapirroles (lineales y cíclicos) | Ficobilinas | Azul-Verde | 610-650 (Ficocianinas) |
| | | Amarillo-Rojo | 450-490 (Ficoeritrinas) |
| | Clorofila | Verde | 640-660 |
| Carotenoides (tetraterpenoides) | Carotenoides | Amarillo-Anaranjado | 400-500 |
| Flavonoides | Flavonas | Blanco-Crema | 310-350 |
| | Flavonoles | Amarillo-Blanco | 330-360 |
| | Chalconas | Amarillo | 340-390 |
| | Auronas | Amarillo | 380-430 |
| | Antocianinas | Rojo-Azul | 480-550 |
| Xantonas | Xantonas | Amarillo | 340-400 |
| Quinonas | Naftoquinonas | Rojo-Azul-Verde | 420-460 |
| | Antraquinonas | Rojo-Púrpura | |
| Derivados Indigoides e Índoles | Índigo | Azul-Rosado | 480-750 |
| | Betalaínas | Amarillo-Rojo | 470-485(Betaxantinas) |
| | | | 530-554(Betacianinas) |
| Pirimidinas sustituidas | Pterinas | Blanco-Amarillo | 480-560 |
| | Flavinas | Amarillo | |
| | Fenoxazinas | Amarillo-Rojo | |
| | Fenazinas | amarillo-purpura | |

2.2 Cúrcuma, Palillo o Turmeric^[9, 10, 11, 12, 13, 14].

2.2.1 Origen.

La *Cúrcuma longa* L. (familia *Zingiberaceae*) conocida como palillo en Perú, Bolivia y otros países sudamericanos o como turmeric en Europa y Asia, es una planta herbácea perenne, risomática que mide de 1 a 1.5 m de alto, su rizoma es grueso y muy ramificado, posee peciolos largos y ovalados con flores que crecen en espigas basales cilíndricas.

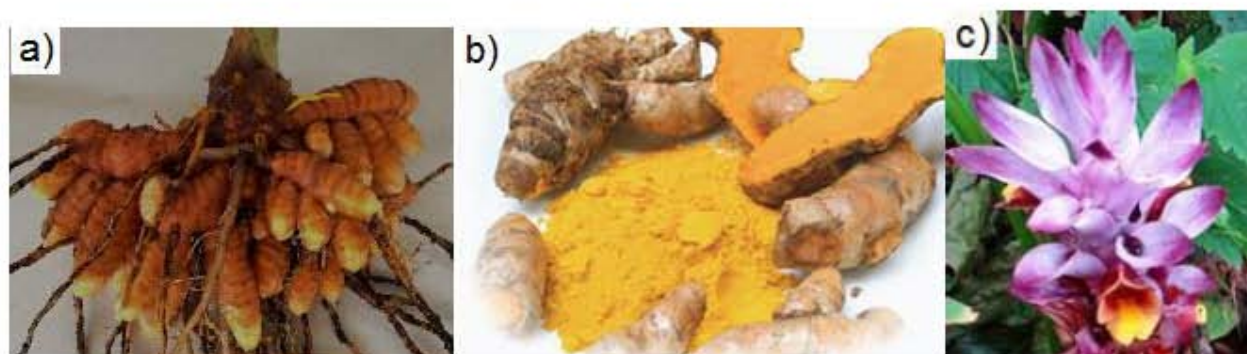


Figura 2.- a) Rizomas de cúrcuma, b) corte transversal de un rizoma de cúrcuma, c) flor de cúrcuma.

La cúrcuma posee un color amarillo y un aroma y sabor muy particular a la comida, también es uno de los principales ingredientes del curry y el colorante de la mostaza. Se obtiene de rizomas de la *Cúrcuma doméstica*, la *Cúrcuma aromática* y la *Cúrcuma longa*; de los rizomas de estas variedades de cúrcuma se obtiene un colorante naranja rojizo que se usa como colorante y como cosmético. Se usa desde hace mucho tiempo como parte del curry y también para el teñido de lana, seda y algodón, principalmente en la India.

El término turmeric viene del latín *tierramerita*, que significa “deseado por la tierra” (terre merite en francés); en hindi se le conoce con una variedad de nombres denotando alguna de sus cualidades como:

- *Ranjani* - que da color.
- *Mangal prada* - que trae suerte.
- *Krimighni* – antimicrobiano.
- *Haridra* - que es valiosa para Krishna.

En el lenguaje sanscrito el turmeric tiene cerca de 55 sinónimos asociados a sus usos religiosos y medicinales y muchos herboristas la consideran “uno de los grandes regalos de la naturaleza” por todas sus propiedades curativas.

Es una planta originaria de Asia subtropical que se propagó a África y América. Aun con todo, el origen de la cúrcuma longa es un misterio, si bien hay varias especies de cúrcuma nativas de India hay pocas evidencias que indiquen que la *Cúrcuma Longa* también es nativa de India, ya que hay historiadores que marcan que la *Cúrcuma Longa* crece silvestre en Cochin China (entre Vietnam y el sur de Cambodia). Los naturalistas Nicholas A. Darzell y Alexander Gibson (1872) han dicho que esta planta se introdujo en Bombay. También se menciona que el turmeric fue domesticado en el sureste de Asia.

La referencia más vieja acerca de cúrcuma se encuentra en *Atharva Veda* (la bóveda de conocimiento de los atharvana), donde la prescriben para ahuyentar la ictericia neonatal (exceso de bilirrubina en la sangre) y como parte del tratamiento de lepra. En 1280 Marco Polo describió que en China había un vegetal con las propiedades del azafrán pero que no era azafrán.

Siendo muy probable que provenga de Cochin China llegó a la India por las peregrinaciones budistas que la usaban como colorante y remedio de padecimientos comunes, como dolores de estómago y heridas. Gradualmente se popularizó en India y con el tiempo reemplazó especies nativas. Es probable que haya sido introducido en la comida como conservador y posteriormente como colorante en diversos platillos. Sin embargo, las especies de cúrcuma probablemente no hayan sido las preferidas para usarse como condimento por su sabor amargo, hasta que sabor, color y propiedades medicinales, todas convergieron en la *Cúrcuma longa*, que al paso del tiempo ganó asociaciones mágicas. David E. Sopher (1964) escribe “la cúrcuma doméstica que

proviene de la cúrcuma silvestre, inicialmente llamo la atención probablemente como una incidental fuente de alimento, pero la propiedad más importante que le dio importancia fue su característico color amarillo, una planta de crecimiento rápido con un impactante rizoma coloreado adquirió propiedades mágicas, algunas asociadas a la fertilidad de la tierra; actitudes y prácticas que expresaban estas ideas se extendieron junto con la población en áreas extensas.”

Hacia el este, la curcumina estuvo muy ligada a los adoradores del sol en Persia, donde lo podían sustituir por azafrán en el siglo VI. En Europa fue descrito al principio como una planta similar al jengibre pero con sabor a azafrán y en la época medieval se le llamo azafrán de la India.

La cúrcuma fue introducida a Madagascar por contactos de Indonesia y llego hasta África en el siglo VIII y al oeste de África en el siglo XIII, como colorante no como especia, usado principalmente en telas de algodón seda y lana.

2.2.2 Cúrcuma como colorante

El color amarillo de la cúrcuma se debe a la presencia de un grupo de compuestos conocidos como curcuminoides, de los cuales el más importante es la curcumina. Muchos estudios sobre su propiedad colorante fueron llevados a cabo por los británicos con el objetivo de volverlo fuente de un colorante comercial pero se dieron cuenta que el color era un amarillo apagado que no era muy duradero excepto cuando se usaban ciertas sales; y en presencia de álcali la cúrcuma se torna roja.

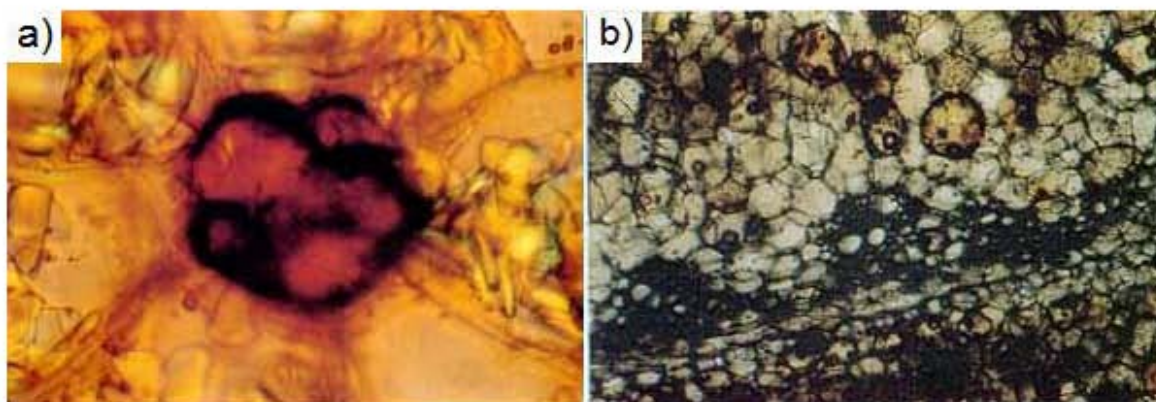


Figura 3.- Cortes transversales de rizoma de cúrcuma en microscopio óptico aumento $\times 10^{[13]}$ a) células con colorante sin tratar, b) células con colorante tratadas con KOH 10%.

Sin importar todos los esfuerzos de los tintoreros europeos, no se pudo lograr un color permanente. El colorante se empleó principalmente en telas de algodón usando alumbre para purificar y eliminar todas las sombras de rojo. Tintoreros de Calcuta lograban amarillos brillantes conocidos como *Basanti rang*, mezclando cúrcuma con carbonato de sodio y jugo de limón o limas. La mezcla con índigo produce tonos verdes. La cúrcuma también se usó para definir y abrillantar otros colores.

Los tintoreros hindúes que se especializaban en teñir Calicó (tejido de algodón sin blanquear que contiene almidón) mezclan cúrcuma con alumbre y cascara de granada. Entre otros materiales que se tiñen con cúrcuma esta la seda y lana, que se mezclaba con aluminio (como abrillantador), estaño (para tonos naranja), dicromato de potasio (color olivo), sulfato ferroso (color café). Con ácido bórico forma el complejo boro curcumina con el que se obtiene el pigmento rosocianina (color verde oscuro de brillo metálico) hoy en día la cúrcuma no es usado como colorante textil pero si como aditivo en muchos alimentos, complementos alimenticios y algunos fármacos. Entre sus usos medicinales varían desde cremas cosméticas hasta productos para la prevención del Alzheimer. Estudios recientes se enfocan en sus propiedades antioxidantes, hepatoprotectoras, antiinflamatorias, anticancerígenas y para su uso en desórdenes cardiovasculares y gastrointestinales.

2.2.3. Asociaciones socioculturales

Como ya se mencionó, la curcumina en Asia ganó gran importancia en ritos y tradiciones que todavía se conservan; por ejemplo en comunidades tribales se usa un lazo nupcial teñido con cúrcuma (*mangalsutra*) y gente adinerada usa una cadena de oro que lleva rizomas de cúrcuma. También se usan como amuleto pulseras teñidas con cúrcuma para alejar malos espíritus.



Figura 4.- Usos religiosos de la cúrcuma: a) devotos de templo hindú arrojan polvo de cúrcuma como ofrenda, b) lazo nupcial teñido con cúrcuma (imágenes tomadas de la página Penmai.com <http://www.penmai.com/#sthash.UdiC02UC.KthgpzGT.dpbs>, consultada marzo 2016).

En la antigüedad a los recién nacidos se les vestía con ropa amarilla teñida con cúrcuma, durante el festival *Onam* (festival de la cosecha), se desconoce la razón exacta pero se cree que tiene que ver con la relación con *Krishna* (El completo, Dios supremo) quien llevaba ropas amarillas y con la diosa *Durga* (Diosa madre, la invencible).



Figura 5.- Adornos del festival *Onam*: a) Figurillas de *Krishna* y *Durga*, b) *Kalam* decorativo con la imagen de *Durga*, hecho con polvo de arroz (blanco), polvo de cúrcuma (amarillo), carbón de cascarilla de arroz (negro), polvo de hojas verdes (verde), polvo de cúrcuma con lima (rojo) (imágenes tomadas de la página All hindu temples <http://allhindutemples.com>, consultada marzo 2016).

La cúrcuma está tan arraigada a la cultura hindú que se ha creado un nuevo icono religioso *Haridra Ganesha* (Turmeric Ganesha representado a veces con un rizoma de cúrcuma).

En el *Ramayana* se refieren a la cúrcuma como uno de los ocho ingredientes de la *Arghya*, una ofrenda especial para los dioses que consta de leche de vaca (leche bronca), agua, azúcar, cúrcuma, cardamomo, alcanfor de Borneo y otros ingredientes.

La cúrcuma también ha sido muy importante en el tratamiento de enfermedades. Cuando la varicela era recurrente, a los pacientes se les untaba pasta de cúrcuma antes de ser bañados en agua hervida con hojas de lila de la India, para después aplicar cenizas de rizoma para curar las erupciones, esto no solo se hacía por la conocida acción antiséptica de la cúrcuma sino también por su conexión con la diosa *Durga*.

En la actualidad el mayor productor de cúrcuma es la India que en el periodo de 2015 a 2016 produjo 831 millones de toneladas de rizoma fresco ^[9]. Dependiendo del origen geográfico se pueden distinguir las variedades *Alleppey turmeric* (color amarillo oscuro o anaranjado), *Madras turmeric* (amarillo mostaza o amarillo limón) y el *Haiti turmeric* (color amarillo anaranjado oscuro o café amarillento).



Figura 6.- Cultivo Agroforestal de cúrcuma en India (imagen tomada del Archivo Contribución de álamos y sauces a la silvicultura sostenible y al desarrollo rural de J. Ball, J. Carle y A. Del Lungo disponible en el Depósito de documentos de la FAO, <http://www.fao.org/docrep/008/a0026s/a0026s02.htm>, consultada marzo 2016.

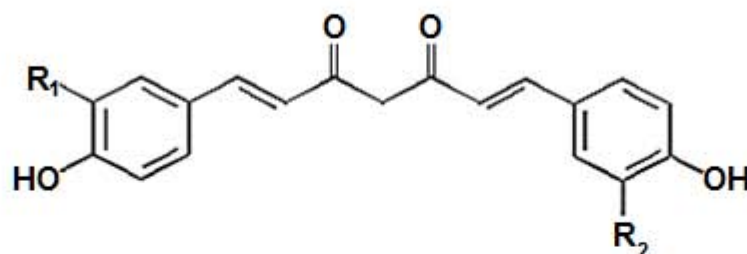
La cúrcuma se desarrolla bien en zonas de selva baja y selva alta a una temperatura idónea de entre 24°C y 28°C en suelos francos, fértiles, bien drenados, con un pH ligeramente ácido (entre 5 y 6) además de que responde a la adición de materia orgánica; el cultivo dura entre 7 y 10 meses antes de alcanzar la madurez necesaria para su cosecha.

En México no hay un mercado interno bien establecido de la *Cúrcuma Longa*; al momento el INEGI solo tiene registro de 80 hectáreas en donde se cultiva y cosecha la planta^[15], la mayor parte de la cúrcuma se obtiene por importación de Perú e India con un valor de 1476 Dólares /ton en 2014 ^[9,10].

2.2.4. Curcumina

1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona (C₂₁H₂₀O₆, No. CAS 458-37-7), es el nombre IUPAC de la curcumina, principio colorante de la Cúrcuma. La curcumina es un polvo cristalino amarillo o naranja, soluble en alcohol y ácido acético glacial con

un punto de fusión de 183° y un peso molecular de 368.39 g/mol. A pH 3 es de color amarillo limón y a pH 10 es color marrón-rojizo; es estable al calor pero sensible a la luz, lo cual es una limitante en su uso. Fue aislada entre los años 1870 y 1880, mientras que su estructura química fue descrita y sintetizada en 1910 por el químico polaco Víctor Lampe.



| | R ₁ | R ₂ | λ _{max} |
|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Curcumina | -OCH ₃ | -OCH ₃ | 428 nm |
| Demetoxicurcumina | -OCH ₃ | -H | 424 nm |
| Bis Demetoxicurcumina | -H | -H | 428 nm |

Figura 7.- Estructura de los curcuminoides.

Desde principios de 1970 se sabe que la cúrcuma contiene 3 pigmentos amarillos que se nombraron curcuminoides por el parecido en su estructura base (figura 7), de los cuales el principal es la curcumina. En 1984 Janben A. y Gole T.H. pudieron separarlos por medio de cromatografía líquida de alta presión (HPLC por sus siglas en inglés) ^[14].

Su nombre como aditivo es E100-Curcumina, otros nombres con los que se le conoce son extracto de cúrcuma, amarillo cúrcuma, diferuloilmetano o CI Natural yellow 3. Los curcuminoides se pueden obtener por extracción con disolventes o se obtienen por biosíntesis usando distintas enzimas (fenilalanina amonio liasa, glucosil flavonoide transferasa, cianato 4 hidrolasa); recientemente se ha encontrado la curcuminoide sintetasa en la cúrcuma que al parecer es una polienzima que realiza la biosíntesis a través de un mecanismo único ^[11]. Su principal uso se limita a alimentos (colorante de quesos, sopas, helados, cereales, mostaza, etc.) y como compuesto en formulaciones farmacéuticas (como antiinflamatorio, antioxidante, desinfectante, etc.).

2.3 Antecedentes de electroquímica analítica.

La electroquímica analítica permite estudiar sustancias, en base a sus propiedades redox. Las técnicas que abarca permiten obtener límites de detección bajos y gran cantidad de información para describir características termodinámicas y cinéticas de los sistemas que se estudian (estequiometría, transferencia de carga, transferencia de masa, constantes de rapidez de reacción y de equilibrio químico, entre otras). Las técnicas usadas en electroquímica tienen varias ventajas de carácter general con respecto a otras técnicas analíticas, por ejemplo:

- Detección cualitativa y cuantitativa de estados de oxidación particulares de un elemento.
- Pueden analizarse tanto sustancias orgánicas como inorgánicas
- Se aplica no solo a compuestos con propiedades redox propias, sino también a sustancias que participen de alguna manera en reacciones redox.
- Los instrumentos de medición son relativamente baratos.

2.3.1 Polarografía.

La voltamperometría, uno de los métodos electroanalíticos más usados, se refiere al conjunto de técnicas que proporciona información cualitativa y cuantitativa de sustancias electroactivas, basado en la medición del flujo de corriente resultante de la electrólisis de una solución sobre un microelectrodo polarizable, en función del voltaje aplicado; por esta razón los métodos voltamperométricos indicadores son esencialmente una electrólisis que ocurre en un microelectrodo de trabajo. Cuando el electrodo de trabajo utilizado es una gota de mercurio la técnica es llamada polarografía.

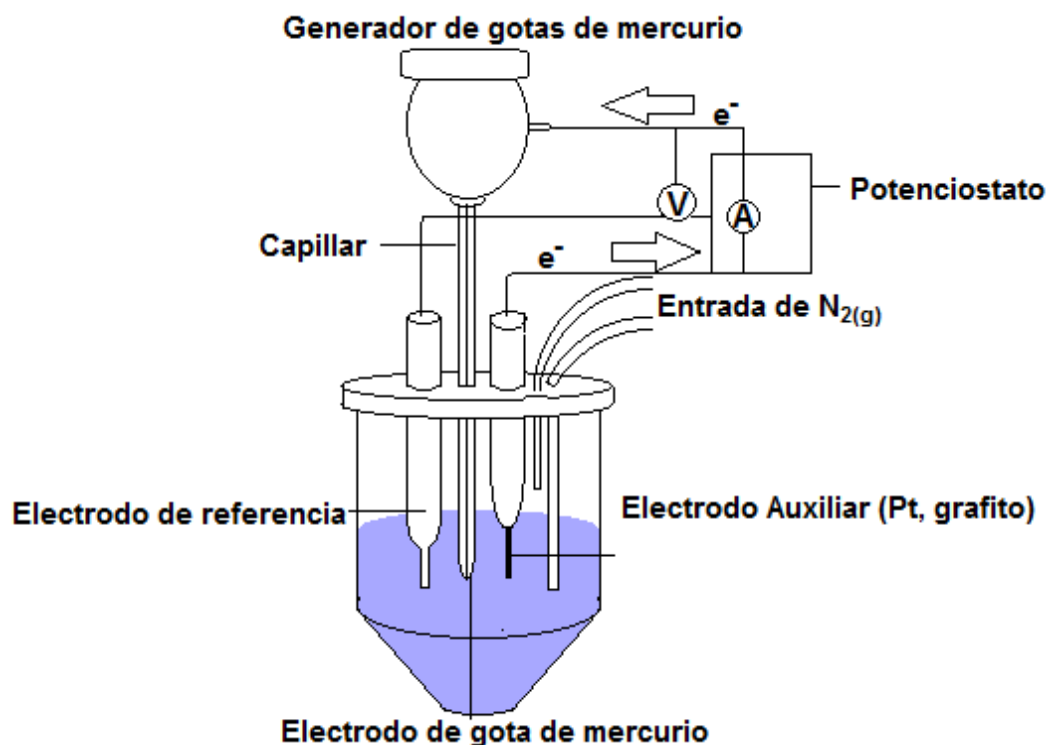
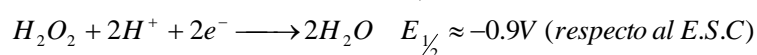
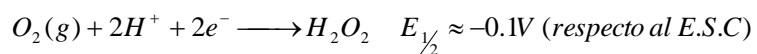


Figura 8.- Esquema de una celda polarográfica.

2.3.2 Polarografía de corriente directa.

La polarografía se lleva a cabo en una celda polarográfica que consta de un arreglo con tres electrodos; electrodo de referencia, electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar. La corriente medida corresponde a la que circula entre el electrodo de trabajo (electrodo de gota de mercurio) y el electrodo auxiliar (usualmente un electrodo de platino o grafito); este último debe ser suficientemente grande para evitar limitaciones de corriente debidas a difusión de materia. Mientras que el potencial es medido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Una disolución expuesta al aire absorbe oxígeno, que es una especie que genera 2 ondas polarográficas intensas que pueden interferir con las señales de los analitos.



Por eso el electrolito soporte debe ser purgado con burbujeo de nitrógeno, u otro gas inerte, para desplazar el oxígeno y debe mantenerse en una atmosfera de nitrógeno para evitar que se disuelva O_2 posteriormente.

En la polarografía de corriente directa o clásica, la corriente total se mide continuamente mientras se aplica un potencial variable en forma lineal. Esta corriente se compone de dos elementos: el primero es la corriente de difusión, que corresponde a un proceso faradaico, producida por la sustancia que experimenta la reducción u oxidación en el electrodo de trabajo y que es directamente proporcional a la concentración de esta sustancia; y el segundo es la corriente capacitiva, que es un proceso no faradaico, relacionada con la carga de la doble capa eléctrica en la superficie de la gota de mercurio. Con frecuencia la corriente capacitiva puede minimizarse y descartarse para medir solo la intensidad de corriente faradaica.

Al realizar el barrido de potencial, se observa el flujo de una muy pequeña corriente residual a medida que el voltaje aplicado varía, esta corriente depende del tamaño del electrodo y de la velocidad de barrido; dicho flujo presenta mínimas variaciones, hasta que el analito llega a su potencial de oxidación o reducción. Al principio la corriente aumenta gradualmente y luego lo hace de manera casi lineal con el voltaje hasta alcanzar un valor límite directamente proporcional a la concentración del analito. En la porción ascendente inicial de la onda polarográfica, el aumento del flujo de corriente se corresponde con una disminución de la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo. A medida que el voltaje y la corriente crecen, la concentración de las especies reactivas disminuye aún más, hasta alcanzar un valor absoluto máximo constante en la superficie del electrodo. La corriente está limitada por la velocidad a la cual las especies reaccionantes pueden difundir desde el seno de la solución, hasta la superficie del microelectrodo; para que esto ocurra es necesaria la presencia de una elevada concentración de electrolito soporte (al menos 100 veces más que el analito), el cual es inerte dentro del intervalo de potencial empleado para el ensayo. Usualmente se usan ácidos fuertes (HCl , H_2SO_4), sales neutras (cloruros,

nitratos, sulfatos, o percloratos alcalinos), disoluciones amortiguadoras o agentes complejantes.

En algunas ocasiones, las curvas de oxidación o reducción presentan deformaciones que se atribuyen a corrientes de convección en la superficie del microelectrodo, que provoca un incremento de concentración de la especie electroactiva al electrodo; estos fenómenos se llaman máximos polarográficos y debido a la dificultad que presenta el cuantificarlos, normalmente se eliminan usando tensoactivos como el tritón X-100, grenetina o algunos colorantes. Por lo que estos tensoactivos son usados en poca cantidad pues de lo contrario afectan los coeficientes de difusión disminuyendo el valor de la intensidad de corriente y deforman la curva polarográfica creando desplazamientos y/o señales no deseadas.

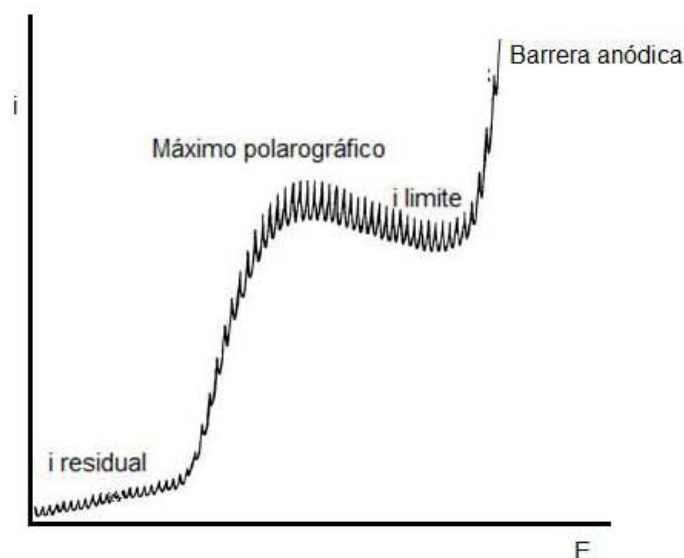


Figura 9.- Máximo polarográfico

2.3.3 Potencial de media onda ($E_{1/2}$)

El potencial de media onda corresponde, en el polarograma, al punto medio de la distancia entre la corriente residual y la meseta de la corriente limite siempre y cuando la constante de difusión de oxidante y reductor sea igual. Este potencial es por lo general independiente de la concentración del analito o del capilar empleado para

obtener la onda, siendo característico de las especies electroactivas, por lo que sirve como criterio de identificación de una sustancia. El $E_{1/2}$ depende de la composición de la solución y puede cambiar con variaciones en el pH o en el sistema de disolventes o por la formación de complejos y proporciona información sobre la velocidad con la que se alcanza el equilibrio de la reacción en la superficie del electrodo .

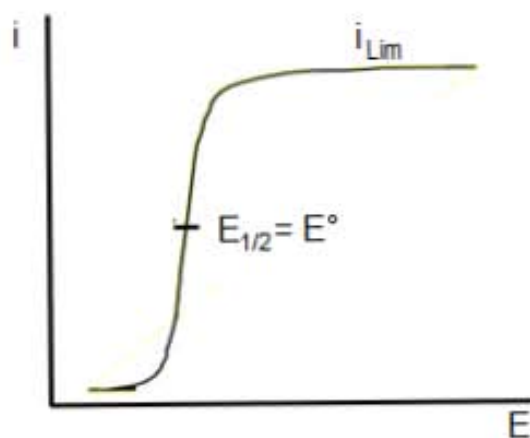


Figura 10.- Potencial de media onda ($E_{1/2}$)

2.3.4 Polarografía Diferencial de Impulsos.

En la polarografía de pulso normal, se aplica un pulso de potencial al electrodo de mercurio cerca del final de la vida de la gota. A cada gota siguiente se le aplica un pulso ligeramente mayor, con una velocidad de incremento determinada por la velocidad de barrido seleccionada. La corriente se mide al término del pulso, representando principalmente la corriente de difusión, ya que en esas condiciones la corriente capacitiva es casi nula. La aplicación de pulsos cortos permite una sensibilidad aproximadamente diez veces mayor que la polarografía de corriente directa y la corriente limitante se mide con mayor facilidad, ya que las ondas están exentas de oscilaciones.

La polarografía diferencial de impulsos es una técnica mediante la cual un impulso de altura fija aplicado al final de la vida de cada gota se superpone a una rampa de incremento lineal de corriente directa. El flujo de corriente se mide justo antes de la

aplicación del impulso y antes de que termine dicho impulso. La diferencia entre estas dos corrientes se mide y se representa en el registrador.

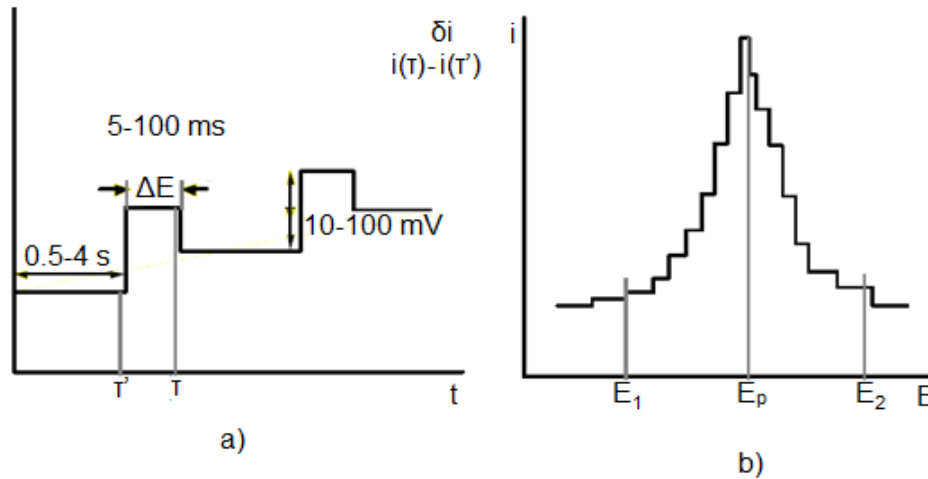


Figura 11.- Polarografía diferencial de impulsos (PDI). a) Evolución del potencial; b) Polarograma

La altura del pico es directamente proporcional a la concentración a velocidades de barrido y alturas de pulso constante. Esta técnica es muy sensible (pueden determinarse concentraciones del orden de 10^{-7} mol/L a 10^{-8} mol/L) y proporciona mejor resolución entre ondas poco espaciadas^[17].

2.3.5 Análisis logarítmico del estudio polarográfico.^[18,19]

A temperatura ambiente las señales polarográficas redox el comportamiento puede ser predicho usando la ecuación de Nernst (a 25°C)

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} * \log\left(\frac{i - i_{ox}}{i_{red} - i}\right)$$

Pero en procesos catódicos donde no hay reductor conjugado presente esta ecuación se describe como:

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} * \log\left(\frac{i - i_{ox}}{-i}\right)$$

Si realizamos una gráfica de E contra $\log(i - i_d/i)$ usando los datos de la zona logarítmica se obtiene una recta cuya ordenada al origen corresponda a $E_{1/2}$ y una pendiente asociada proporcional al número de electrones intercambiados durante el proceso redox.

Si el valor de la pendiente de la recta obtenida no corresponde a $0.059/n$, significa que el proceso redox involucra otros fenómenos, por esto el comportamiento observado no es nernstiano debido estrictamente a la dinámica del proceso en la interfase. En este tipo de sistemas la corriente está asociada exponencialmente a un sobrepotencial y debe procederse a sustituir la ecuación anterior por la ecuación de Tafel y considerar los fenómenos de cinética electroquímica.

2.3.6 Ecuación de Tafel^[18, 19].

Para sistemas que se alejan del comportamiento nernstiano, las ondas polarográficas se pueden representar según la ecuación de Tafel:

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2.3 RT} * \eta$$

Que relaciona el sobrepotencial ($\eta = E - E_{eq}$), con la corriente experimental i . En esta ecuación α (coeficiente de transferencia de carga) e i_0 (corriente de intercambio) representan los parámetros cinéticos que nos permiten discernir si un sistema es reversible o no, siendo que a valores de i_0 altos y valores de α cercanos a 0.5 invariablemente corresponden a sistemas reversibles.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general.

- Establecer un método analítico sencillo de cuantificación del colorante curcumina.

3.2 Objetivos específicos.

- Realizar el estudio analítico fundamental de la curcumina para determinar las condiciones de cuantificación.
- Determinar las estequiometrías de los complejos formados entre los cationes metálicos Cu(II) y Ag(I) con curcumina.
- Sintetizar y aislar cada uno de los complejos formados de acuerdo a las condiciones determinadas en el estudio electroquímico previo.
- Determinar la pureza de los compuestos sintetizados.

4. METODOLOGIA

4.1 Pruebas a realizar

Verificación de la pureza de curcumina R.A. (Fluka) a través de valoraciones potenciométricas. Determinación de la concentración de la curcumina en el extracto natural de *Cúrcuma Longa L.* por potenciometría con disoluciones patrón preparadas a partir de reactivos de grado analítico.

Determinación de la estequiometría de los complejos metálicos de curcumina con empleo de disoluciones valoradas de los cationes. Dentro de las técnicas a utilizar se encuentran la polarografía clásica (PC) y la polarografía diferencial de Impulsos (PDI).

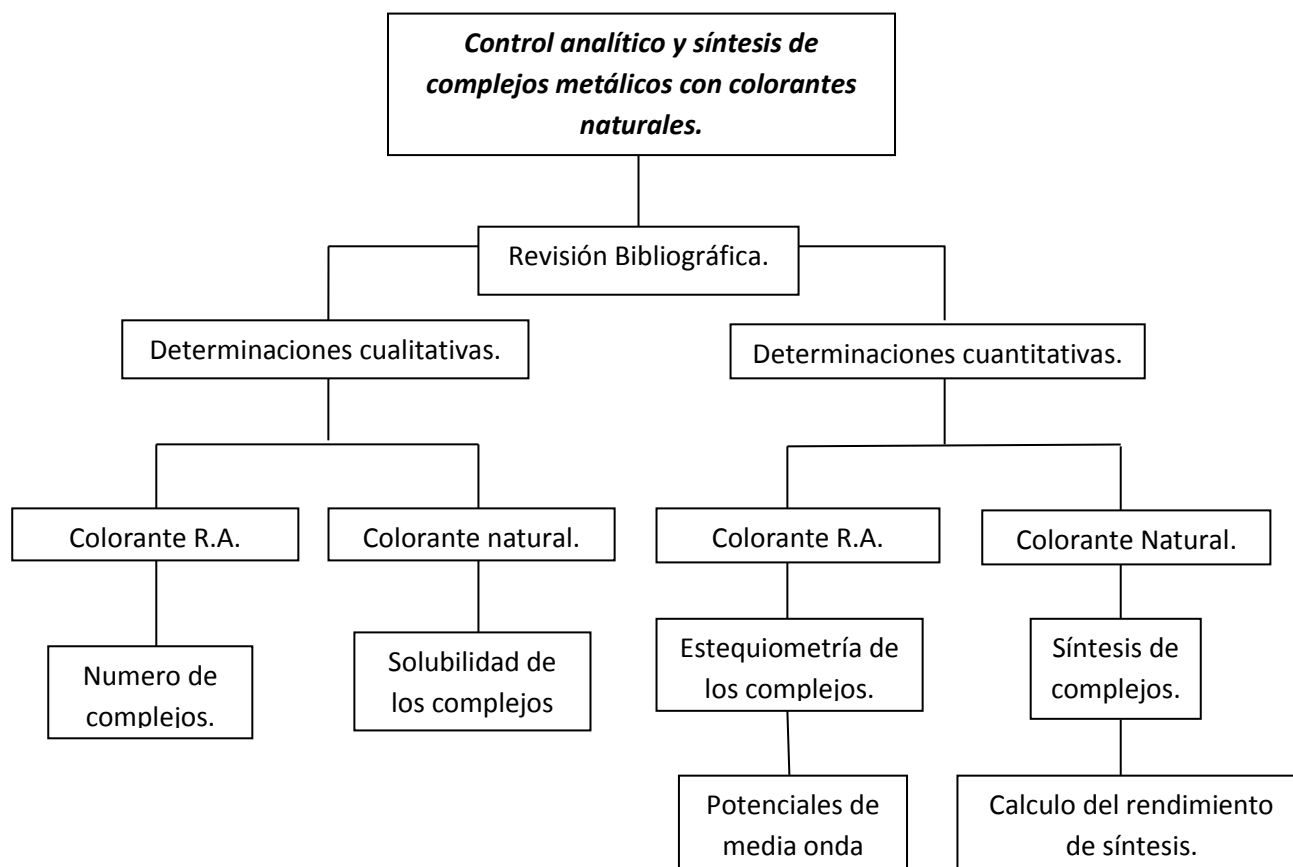
Pruebas de solubilidad para determinar las condiciones de síntesis y aislamiento de los complejos formados.

Una vez determinadas las estequiometrías y las condiciones óptimas de obtención, se procederá a realizar una síntesis del orden de gramos de cada uno de estos complejos usando extractos purificados de la curcumina y disoluciones de los cationes analizados, en proporciones estequiométricas.

4.2 Equipo

- Balanza Analítica Mettler AE240
- Material de vidrio de uso común como: matraces Erlenmeyer, matraces aforados, vasos de precipitados, buretas, pipetas volumétricas, etc.
- Parrilla con agitación Corning
- Potenciómetro Tacussel 2G8N 31508
- Polarógrafo Metrohm 797 VA Computrace

4.3 Mapa conceptual de la metodología



4.4 Experimentación

Valoración potenciométrica: se realizaron valoraciones potenciométricas con un potenciómetro Tacussel 2G8N 31508; se emplearon electrodos indicadores de cobre y plata (según el caso) y una referencia Ag/AgCl en medio agua-etanol. La curcumina se disolvió usando una mezcla de etanol-agua 70:30 que contenía KOH en cantidad suficiente para desprotonar un equivalente teórico de la curcumina.

La determinación de pureza de la curcumina en las muestras usadas se realizó por potenciometría y por polarografía en medio etanol-agua 70:30. Primero se realizaron pruebas con curcumina sintética para observar la química de los complejos que se forman entre curcumina y los cationes metálicos Ag(I) y Cu(II) y así determinar su estequiometría. Posteriormente se valoraron 3 fuentes de curcumina: polvo de curry, raíz de *Cúrcuma Longa L.* y polvo de curcumina comercial (TP-95 y CN-8).

La valoración potenciométrica de curcumina se realizó con una disolución de curcumina de 0.2811 g de extracto comercial disueltos en 5.0 mL de etanol; de esta disolución se tomaron 1.0 mL y se colocaron en un vaso de precipitados de 100.0 mL, se añadió KOH suficiente para asegurar la desprotonación de un equivalente de la curcumina (tomando en cuenta la concentración teórica de la disolución de curcumina) y se completó el volumen a 40.0 mL con mezcla etanol-agua 70:30. Después se realizaron adiciones consecutivas de 0.5 mL de una disolución valorada de AgNO_3 y/o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ hasta completar una concentración molar aproximadamente 3 veces mayor que la de cúrcuma. Como electrodo de trabajo se usó una barra de plata pulida o de Cu° (según el caso) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Polarografía: se aplicaron las técnicas de polarografía clásica (PC) y diferencial de impulsos (PDI), con un Polarógrafo Metrohm 797 VA Computrace. Se utilizó LiClO_4 0.4 mol/L como electrolito soporte en una mezcla etanol-agua 70:30 como medio de trabajo, ya que es un medio muy usado en la industria de los alimentos y que brinda un dominio de electroactividad adecuado para el estudio. El intervalo de barrido se fijó en todos los casos desde -1900 mV hasta 300 mV con una velocidad de 5 mV/s. En polarografía diferencial de impulsos se estableció una amplitud de impulso de 50 mV con una duración de impulso de 40 ms. Los datos obtenidos se procesaron usando el software del equipo 797 VA Computrace y Excell 2013. Se hicieron 3 adiciones consecutivas de la disolución concentrada de curcumina al electrolito soporte que también contenía disolución de KOH 0.1 mol/L.

Síntesis de complejos: ya que se han determinado las condiciones de análisis, las estequiometrías y un método de purificación de los complejos, se realizaron cálculos para la síntesis de unos cuantos gramos de cada complejo

Pruebas de solubilidad: se realizaron pruebas de solubilidad con los complejos en los medios: agua, etanol puro y etanol-agua 70:30. Se puso en agitación constante durante 1 día, 20.0 mL de disolvente al que se agregaron 100 mg del complejo elegido; después, esta disolución se filtró y el filtrado se llevó a aforo hasta 25.0 mL. El sólido recuperado se secó a peso constante y con este dato se calculó la solubilidad.

4.5 Reactivos usados

Preparación de las disoluciones de Cu(II).

Se prepararon disoluciones de distinta concentración (0.02, 0.1 y 0.2 mol/L) a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en cristales y agua desionizada; la concentración de estas disoluciones se determinó electroquímicamente tanto por el método de adiciones patrón con una disolución de cobre electrolítico, cómo por valoración potenciométrica con EDTA valorado.

Preparación de la disolución de Ag(I)

Se preparó una disolución de concentración 0.2 mol/L a partir de AgNO_3 en cristales y agua desionizada; la concentración se verificó al titular una alícuota de 5.0 mL con una disolución valorada de HCl 0.2 mol/L; la valoración fue seguida por potenciometría con un electrodo indicador de plata.

Preparación de la disolución de KOH.

Se preparó una disolución 0.15 mol/L disolviendo hojuelas de KOH en agua desionizada (previamente hervida y enfriada); la determinación de la concentración se realizó con biftalato de potasio como patrón primario del cual se pesaron aproximadamente 0.025 g en balanza analítica.

Preparación de las disoluciones de curcumina.

Se prepararon disoluciones de curcumina usando tanto curcumina R.A, cómo polvo comercial de Curcumina disolviéndolo en la mínima cantidad de DMSO y llevado a 25 mL y 10 mL de volumen final con etanol grado técnico. También se realizaron disoluciones de curcumina por extracción del polvo seco de raíz (rizomas) de cúrcuma los cuales fueron secados y desgrasados previamente.

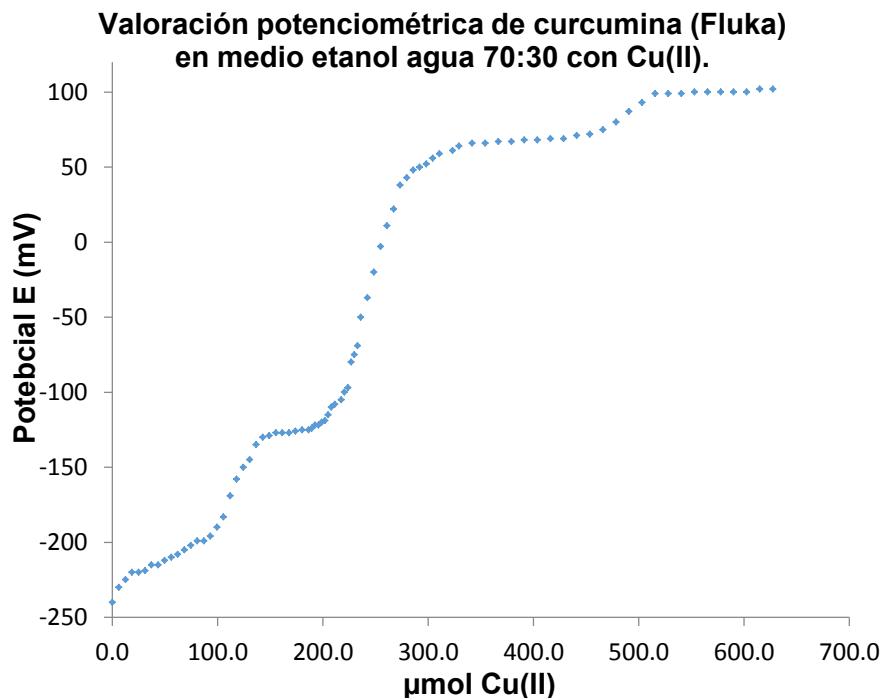
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En un trabajo previo se observó que la curcumina reacciona cualitativamente con distintos cationes metálicos, entre ellos Cu(II) y Ag(I)^[20], por esto se decidió realizar distintas pruebas con disoluciones patrón de estos cationes y discutir su uso para la cuantificación de disoluciones de curcumina. A continuación se muestran los resultados obtenidos de valoraciones potenciométricas de distintas disoluciones de curcumina con una disolución de Cu(II).

5.1 Ensayos con Cu(II)

5.1.1 Determinación potenciométrica de la pureza de la Curcumina con Cu(II).

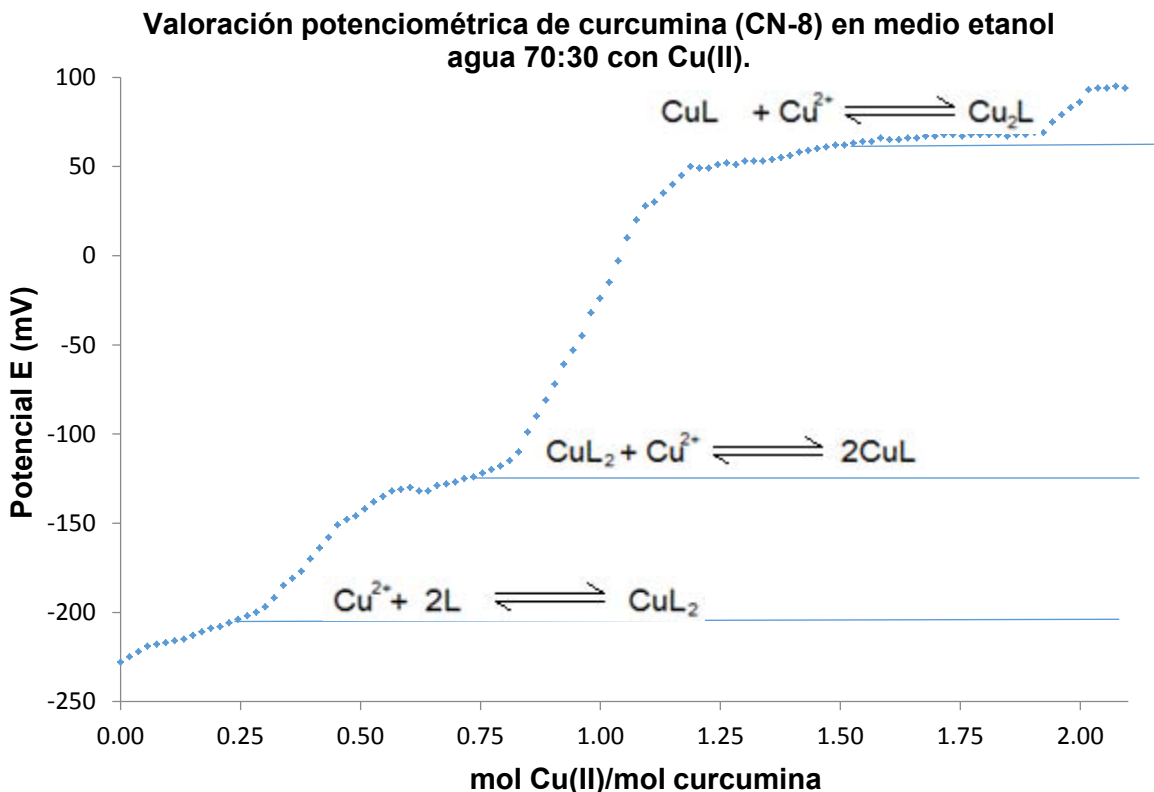
La primera determinación de pureza se hizo con una disolución estándar acuosa de Cu(II) electrolítico, con una disolución de Curcumina sintética de concentración teórica de 0.0792 mol/L. Antes de iniciar la valoración se midió el potencial de ambas disoluciones con el fin de conocer sus potenciales condicionales experimentales, que son alrededor de -250 mV para la disolución de curcumina (este potencial es inestable ya que al no haber Cu(II) en la disolución difícilmente alcanza el equilibrio) y alrededor de 105 mV ($E^{\circ}_{\text{Cu(II)/Cu}^{\circ}}$) para la disolución acuosa de Cu(II). Se tomó una alícuota de 5 mL de la disolución de curcumina en etanol-agua, se añadió 1.0 mL de KOH 0.4 mol/L y con agitación constante se hicieron adiciones de la disolución de Cu(II).



Gráfica 1.- Curva de valoración de 5.0 mL de una disolución de curcumina sintética 0.047 mol/L corregida por pureza + 1.0 mL de KOH 0.4 mol/L con una disolución de Cu(II) 0.3106 mol/L.

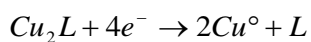
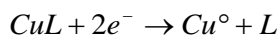
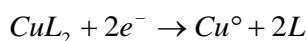
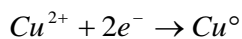
En la gráfica 1 vemos que la curva de valoración tiene 3 saltos de potencial y 4 zonas de potencial amortiguado, usando el método de primera derivada se determinó el gasto de titulante en los puntos a la equivalencia y se vio que son múltiplos entre ellos (124.2 μmol , 248.5 μmol y 490.7 μmol respectivamente), al compararlos con la cantidad teórica de curcumina en la celda (395.8 μmol) se determinó que las estequiometrías que ajustan a estos datos eran CuL_2 , CuL y Cu_2L (donde L es la curcumina); además, que la pureza de la curcumina Fluka era de $62.78\% \pm 0.62\%$.

En la gráfica 2 observamos la curva de valoración del polvo comercial CN-8 y los equilibrios de complejación propuestos; siguiendo procedimiento antes descrito se confirmaron las estequiometrías de los curcuminatos de Cu(II). Esto se repitió una vez más con la muestra de rizomas de cúrcuma y se obtuvieron curvas similares.



Gráfica 2.- Curva de valoración de 2.0 ml de una disolución de curcumina CN-8 0.127 mol/L (Co) + 0.5 ml de KOH 0.4 mol/L con una disolución de Cu(II) 0.2863 mol/L.

Los cálculos de las constantes de formación de cada complejo se determinaron de la siguiente manera: los equilibrios redox de todas las especies de Cu(II) que se observan durante la valoración pueden escribirse de la siguiente manera:



Por tanto las ecuaciones de Nernst correspondientes son:

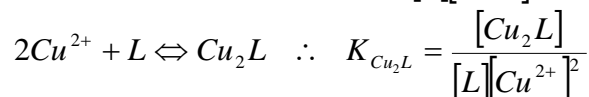
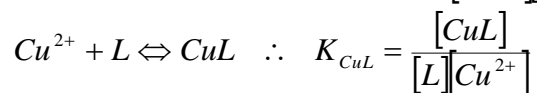
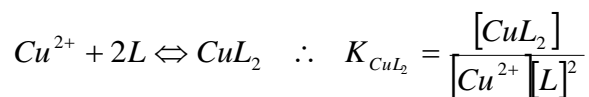
$$E = E^{\circ}_{Cu^{\circ}/Cu^{2+}} + \frac{0.059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

$$E = E^{\circ}_{Cu^{\circ}/CuL_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[CuL_2]}{[L]^2}$$

$$E = E^{\circ}_{Cu^{\circ}/CuL} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[CuL]}{[L]}$$

$$E = E^{\circ}_{Cu^{\circ}/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log \frac{[Cu_2L]}{[L]}$$

Tomando en cuenta que los equilibrios de formación global, así como las constantes de formación de acuerdo a la ley de acción de masas pueden escribirse de la siguiente manera:



Podemos escribir lo siguiente

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{Cu^0/CuL_2} [L]^2 [Cu^{2+}]}{[L]^2} = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL_2} + \frac{0.059}{2} \log K_{Cu^0/CuL_2} + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{Cu^0/CuL} [L] [Cu^{2+}]}{[L]} = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log K_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log \frac{K_{Cu^0/Cu_2L} [L] [Cu^{2+}]^2}{[L]} = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log K_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{2} \log[Cu^{2+}]$$

Al comparar las ecuaciones de Nernst obtenidas para cada complejo con la del cobre libre podemos decir que:

$$E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL_2} + \frac{0.059}{2} \log K_{Cu^0/CuL_2}$$

$$E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log K_{Cu^0/CuL}$$

$$E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log K_{Cu^0/Cu_2L}$$

Estas ecuaciones nos muestran que las diferencias de los potenciales normales condicionales de los complejos con respecto al potencial estándar condicional del Cu(II) libre son proporcionales a las constantes de formación de los mismos. Por tanto para calcularlos es necesario determinar los valores de los potenciales condicionales de cada complejo.

Elaborando la tabla de variación de especies para esta valoración en función de Co (0.127 mol/L) y un parámetro de avance de reacción adimensional (x) vemos que:

Tabla 2.- tabla de variación de especies para la reacción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{L} = \text{CuL}_2$

| | 2L | Cu^{2+} | \longleftrightarrow | CuL_2 |
|------------------------|--------------------------|------------------|-----------------------|----------------|
| Inicio | Co | - | | - |
| Se agregan | - | xCo | | - |
| $x < 0.5$ | $\text{Co}(1 - 2x)$ | ϵ | | xCo |
| $x = 0.25$ | $\text{Co}(1 - 2(0.25))$ | ϵ | | 0.25Co |
| p.e. $x = \frac{1}{2}$ | ϵ | ϵ | | 0.5Co |

Sustituyendo las concentraciones de cada especie con los valores de la tabla de variación de especies cuando $x = 0.25$ en la ecuación que corresponde a la formación del complejo $[\text{CuL}_2]$ obtenemos

$$E = E^{\circ'}_{\text{Cu}^0/\text{CuL}_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{L}]^2} = E^{\circ'}_{\text{Cu}^0/\text{CuL}_2} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{(0.25)\text{Co}}{(\text{Co}(1 - 0.5))^2} \right)$$

$$E = E^{\circ'}_{\text{Cu}^0/\text{CuL}_2} - \frac{0.059}{2} \log(\text{Co})$$

Donde vemos que el potencial observado cuando se ha avanzado 0.25 en la valoración, el potencial condicional del complejo ML_2 , varía una cantidad proporcional al logaritmo de Co. Para el equilibrio que sigue después del primer punto a la equivalencia observado tenemos:

Tabla 3.- tabla de variación de especies para la reacción $\text{Cu}^{2+} + \text{CuL}_2 = 2\text{CuL}$

| | CuL_2 | Cu^{2+} | \longleftrightarrow | 2CuL |
|---------------|---------------------------|------------------|-----------------------|--------------------------|
| - | 0.5Co | - | | - |
| Se agregan | - | xCo | | - |
| $0.5 < x < 1$ | $0.5\text{Co}(2x - 1.0)$ | ϵ | | $2\text{Co}(x - 0.5)$ |
| $x = 0.75$ | $0.5\text{Co}(1.5 - 1.0)$ | ϵ | | $2\text{Co}(0.75 - 0.5)$ |
| p.e. $x = 1$ | ϵ | ϵ | | Co |

Sustituyendo las concentraciones de cada especie con los valores de la tabla de variación de especies cuando $x = 0.75$ en la ecuación que corresponde a la formación del complejo $[\text{CuL}]$ obtenemos

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[CuL]^2}{[CuL_2]} = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{(2Co(0.75 - 0.5))^2}{Co(0.75 - 0.5)} \right)$$

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/CuL} + \frac{0.059}{2} \log(Co)$$

De nuevo se observa que el potencial condicional varía en la misma proporción al logaritmo de Co pero en sentido inverso. Entonces, para el último equilibrio:

Tabla 4.- tabla de variación de especies para la reacción $Cu^{2+} + CuL = Cu_2L$

| | CuL | Cu ²⁺ | ↔ | Cu ₂ L |
|------------|-------------|------------------|---|-------------------|
| - | Co | - | | |
| Se agregan | - | X | | |
| x > 1 | Co(x - 1) | ε | | Co(x - 1) |
| x = 1.5 | Co(1.5 - 1) | ε | | Co(1.5 - x) |
| p.e. x = 2 | ε | ε | | Co |

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log \frac{[Cu_2L]}{[CuL]} = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{Co(1.5 - 1)}{Co(1.5 - 1)} \right)$$

$$E = E^{\circ'}_{Cu^0/Cu_2L} + \frac{0.059}{4} \log(1)$$

Vemos que en este punto de la valoración el potencial condicional es exactamente igual al potencial observado. A continuación se muestra una tabla con los valores de E^{o'} determinados con ayuda de las ecuaciones deducidas de la tabla de variación de especies.

Tabla 5.- Potenciales condicionales (E^{o'}) obtenidos de la curvas potenciométricas de curcumina con Cu(II).

| Par redox | E ^{o'} (mV) |
|--|----------------------|
| Cu[Curc] ₂ /Cu ^o | -261 |
| Cu[Curc]/Cu ^o | -70 |
| Cu ₂ [Curc]/Cu ^o | 68 |
| Cu ²⁺ /Cu ^o | 100 |

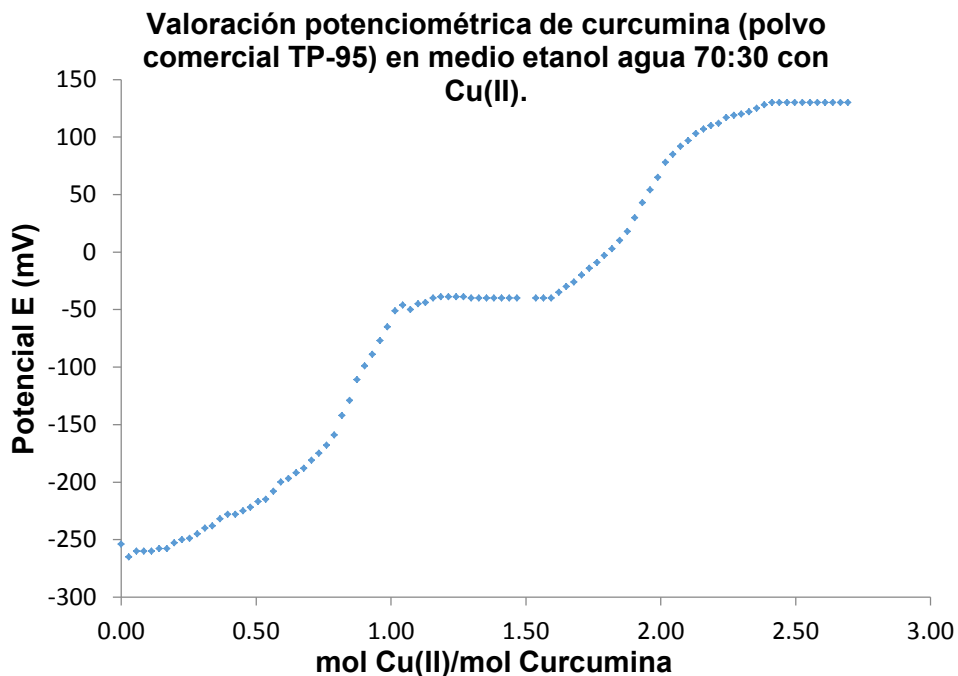
Despejando las constantes globales de formación de los complejos y sustituyendo los valores de E^{o'} en las ecuaciones de potencial condicional deducidas a partir de los equilibrios redox propuestos obtenemos:

$$\log K_{CuL_2} = \frac{2(E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} - E^{\circ'}_{Cu^{\circ}/CuL_2})}{0.059} = \frac{2(0.100 - (-0.232))}{0.059} = 11.26$$

$$\log K_{CuL} = \frac{2(E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} - E^{\circ'}_{Cu^{\circ}/CuL})}{0.059} = \frac{2(0.100 - (-0.099))}{0.059} = 6.75$$

$$\log K_{Cu_2L} = \frac{4(E^{\circ'}_{Cu^0/Cu^{2+}} - E^{\circ'}_{Cu^{\circ}/Cu_2L})}{0.059} = \frac{4(0.100 - 0.068)}{0.059} = 2.16$$

Al aplicar las mismas técnicas a una disolución del polvo comercial (TP 95), se observan varias diferencias en su curva de valoración (gráfica 3) con respecto a las 2 anteriores. Se observan 2 saltos de potencial, que corresponden a las estequiometrías ML y M₂L. La determinación de las estequiometrías se realizó comparando la cantidad teórica de moles de curcumina con la cantidad de cobre añadido, siendo ML y M₂L las únicas estequiometrías que explican la forma de la curva de valoración en la gráfica 3. Los cálculos de pureza se realizaron con el punto a la equivalencia del complejo M₂L ya que el otro punto a la equivalencia siempre aparece deformado quizá debido a que se adhiere cierta cantidad del complejo al electrodo. Los E de la zona amortiguada correspondientes a cada estequiometría son distintos. Para el complejo ML esta zona de amortiguamiento se encuentra cerca de -220 mV (cuando el cociente Cu(II)-curcumina es igual a 0.5) además de que el potencial aumenta de forma constante con cada adición de Cu(II) a la disolución del polvo comercial TP 95. Para el complejo M₂L la zona de amortiguamiento se encuentra en -40 mV (con el cociente Cu-curcumina igual a 0.75). Mientras que potencial de Cu(II) libre se encuentra ligeramente arriba de 100mV. Esto sugiere que el polvo comercial de curcumina TP-95 posee una mezcla de curcuminoides distinta a la obtenida en la raíz, en la curcumina sintética Fluka y la muestra CN-8; sin embargo, la técnica puede emplearse adecuadamente para cuantificar curcuminoides totales.

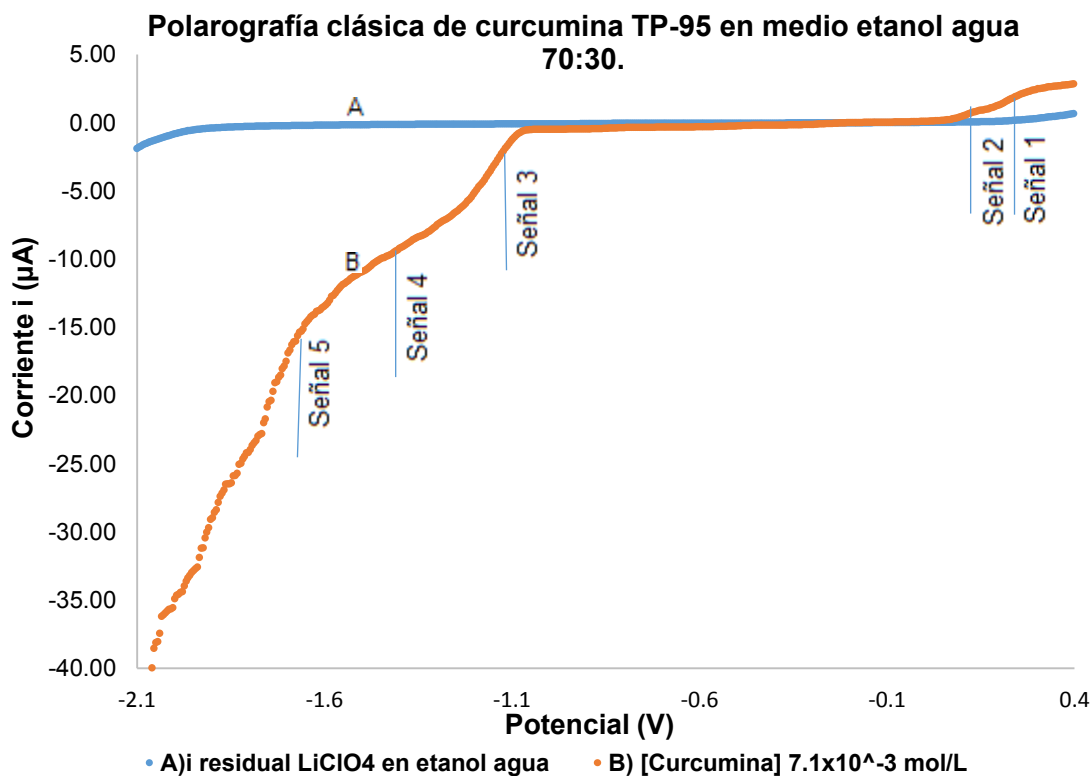


Gráfica 3.- Curva de valoración de 1.5 mL de disolución de polvo de curcumina 0.1526 mol/L + 0.5 mL de KOH 0.5 mol/L con disolución de Cu(II) 0.2736 mol/L.

La pureza determinada de esta forma para todas las fuentes de curcumina es de $6.29 \pm 0.49\%$ para la raíz de *Cúrcuma longa*, de $83.44 \pm 1.17\%$ para el polvo comercial de curcumina (muestra TP 95 que es menor al declarado en el envase $\approx 95\%$) y de $90.52 \pm 1.20\%$ para la muestra CN-8.

5.1.2 Estudio polarográfico de la curcumina

Después de las pruebas potenciométricas, se decidió seguir el proceso de complejación por polarografía; ya que si hay cambios de potencial visibles en potenciometría que permitan seguir la formación de los distintos complejos de curcumina–Cu(II) es posible que se observen señales redox en los polarogramas. Se comenzó por realizar el estudio polarográfico de la curcumina a distintas concentraciones. En una celda polarográfica, se colocaron 10.0 mL de disolución LiClO_4 0.5 mol/L (electrolito soporte); Se realizaron adiciones consecutivas de una disolución concentrada de curcumina preparada con el polvo comercial de curcumina TP-95. En la celda polarográfica se aplicaron las técnicas de polarografía clásica y diferencial de impulsos; a continuación se muestran los resultados. La gráfica 4 muestra un polarograma clásico donde se observan las señales redox de la curcumina.



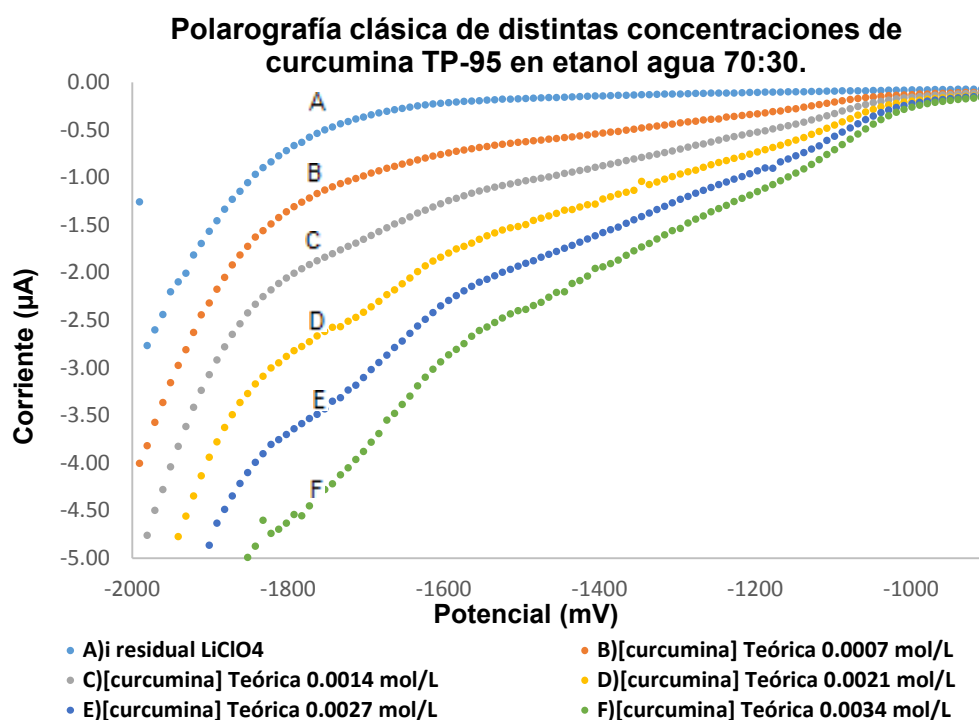
Gráfica 4.- Polarografía clásica de la curcumina TP-95 con una concentración en celda de $7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ corregida por pureza; el barrido de potencial se hizo con $\text{LiClO}_4 0.5 \text{ mol/L}$ como electrolito soporte en el intervalo de -2100 mV a 400 mV .

En la siguiente tabla se presenta un resumen con las señales de interés observadas.

Tabla 6.- Señales redox de la curcumina en medio Etanol-agua obtenidas por polarografía clásica.

| Señal | Tipo | $E_{1/2}$ (mV) | Observaciones |
|-------|-----------|----------------|--|
| 1 | Oxidación | 162.7 | Puede deberse a una adsorción ya que no se observan cambios al aumentar la concentración de la curcumina. |
| 2 | Oxidación | 44.0 | Puede deberse a una adsorción ya que no se observan cambios al aumentar la concentración de la curcumina. |
| 3 | Reducción | -1083.0 | Señal intensa que aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |
| 4 | Reducción | -1360.0 | Señal débil pero aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |
| 5 | Reducción | -1668.0 | Esta señal aumenta de forma proporcional a la concentración, pero cuando es muy alta se confunde con la barrera. |

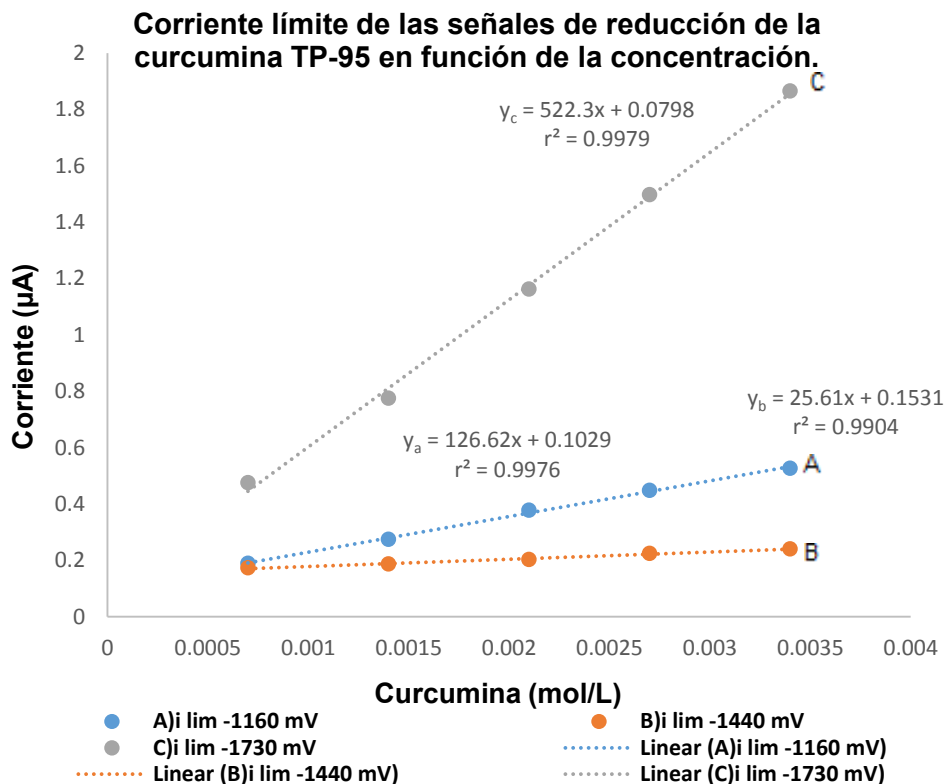
Las primeras 2 señales probablemente se deban a una adsorción ya que la corriente límite de estas señales no cambian con el aumento de la concentración. Las señales de reducción muestran un aumento proporcional a la concentración de curcumina (gráfica 5), pero la señal en -1668 mV da una respuesta más intensa, con un mejor límite de detección y correlación en la regresión lineal (gráfica 6 y tabla 7).



Gráfica 5.- Conjunto de polarogramas clásicos de distintas concentraciones en celda de la curcumina TP-95 en medio etanol agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de -900 mV a -2000 mV.

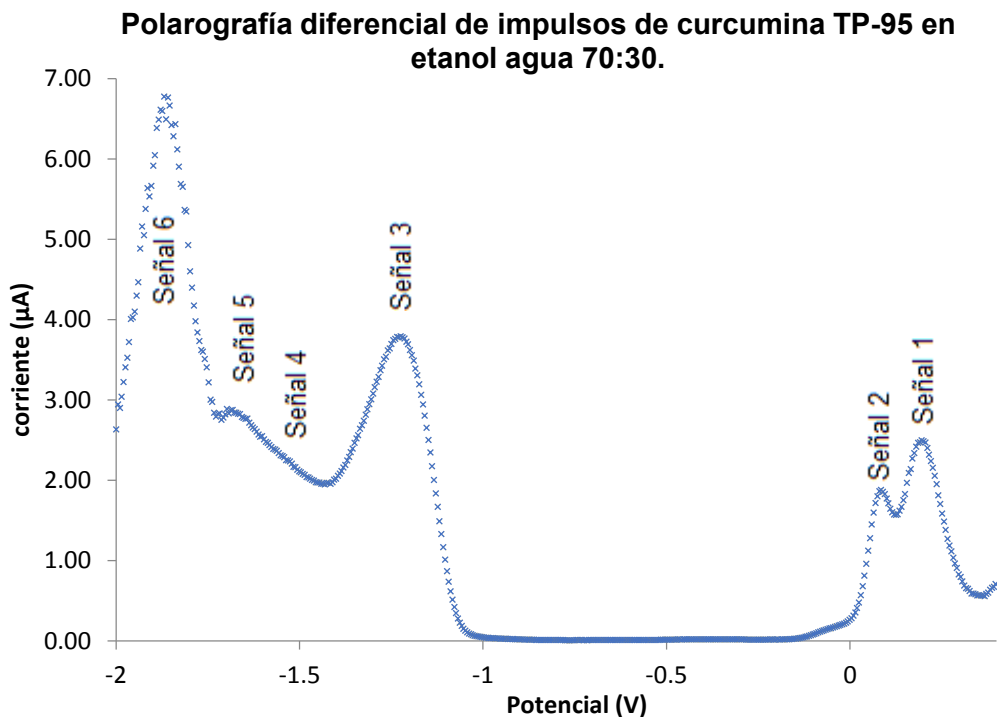
Tabla 7.- parámetros de las señales de reducción de la curcumina por polarografía clásica

| $E_{1/2}$ | E de medición | i_{lim} | sensibilidad $\mu\text{A}/(\text{mol/L})$ | LDD (mol/L) | LDC (mol/L) | Correlación r^2 |
|-----------|---------------|------------------|---|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| -1668 | -1730 | | 522.30 | 3.49×10^{-4} | 8.07×10^{-4} | 0.9979 |
| -1083 | -1160 | | 126.62 | 2.89×10^{-4} | 1.55×10^{-3} | 0.9976 |
| -1360 | -1440 | | 25.61 | 6.37×10^{-3} | 7.29×10^{-3} | 0.9904 |



Gráfica 6.- Corriente límite de las señales de reducción 3, 4 y 5 de la curcumina en función de su concentración.

La técnica de polarografía diferencial de impulsos se aplicó al mismo tiempo que la polarografía clásica en la misma muestra de curcumina. En los polarogramas diferenciales de impulsos vemos señales con potenciales de pico cercanos a los potenciales de media onda observados en polarografía clásica y que muestran un comportamiento similar. La tabla 5 da un resumen de las señales de interés encontradas por polarografía diferencial de impulsos.



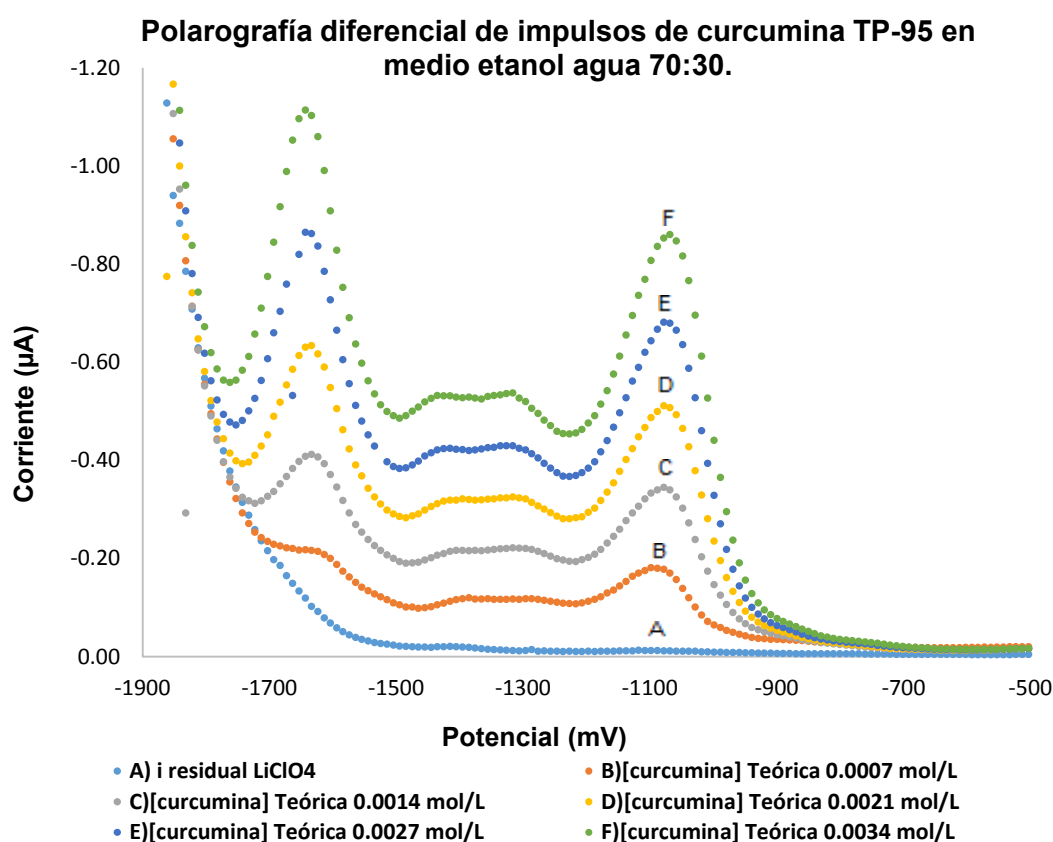
Gráfica 7.- Polarografía diferencial de impulsos de la curcumina TP-95 con una concentración en celda de 7.1×10^{-3} mol/L corregida por pureza, en medio etanol agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de -2000 mV a 400 mV.

Tabla 8.- Señales redox de la curcumina (TP-95) en medio etanol-agua 70:30 obtenidas por polarografía diferencial de impulsos.

| Señal | Tipo | E_{pico} (mV) | Observaciones |
|-------|-----------|------------------------|--|
| 1 | Oxidación | 140.8 | Puede deberse a una adsorción ya que no se ve afectada por la concentración de la curcumina. |
| 2 | Oxidación | 40.1 | Puede deberse a una adsorción ya que no se ve afectada por la concentración de la curcumina. |
| 3 | Reducción | -1070.0 | Señal intensa que aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |
| 4 | Reducción | -1320.0 | Señal débil pero aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |
| 5 | Reducción | -1440.0 | Señal débil pero aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |
| 6 | Reducción | -1640.0 | Señal intensa que aumenta de forma directamente proporcional a la concentración. |

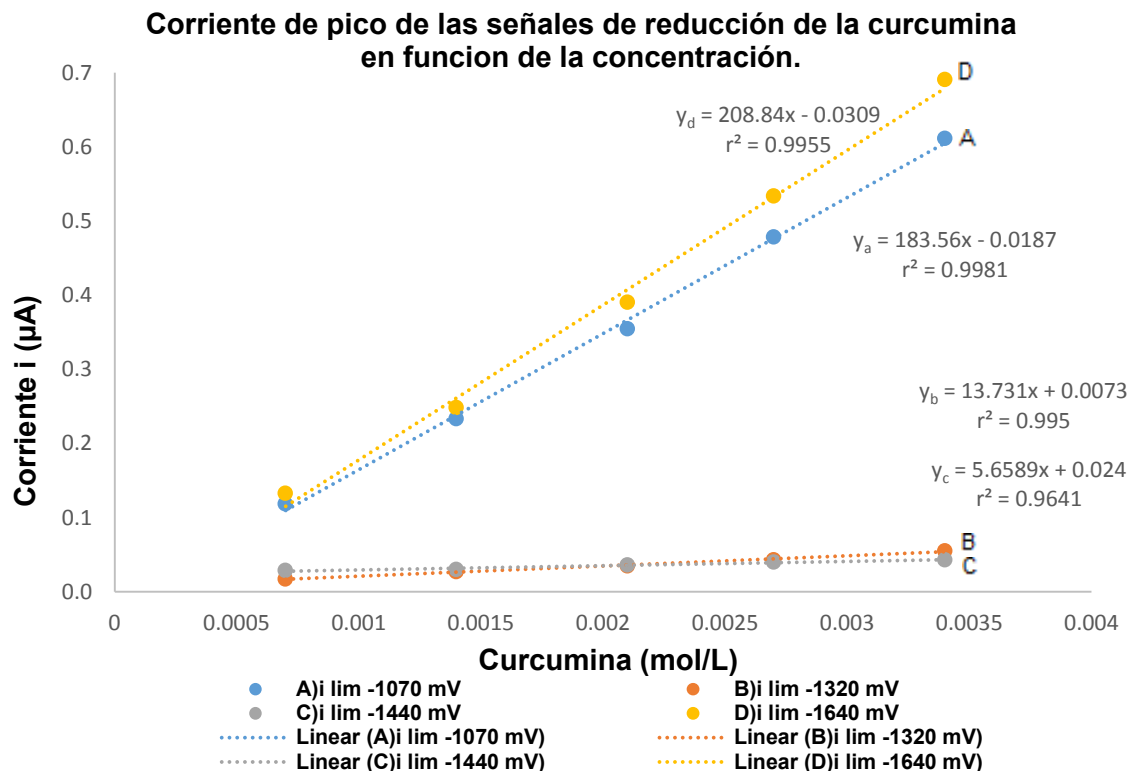
Las señales de oxidación concuerdan con lo observado en polarografía clásica: no muestran cambios significativos con el aumento de la concentración de curcumina.

En polarografía diferencial de impulsos se observan cuatro señales de reducción (-1070.0 mV, -1320 mV, -1440.0mV y -1640.0 mV); de estas, la señal con $E_{\text{pico}} = -1440$ mV no es perceptible en polarografía clásica debido a que es una señal débil muy cercana a otra y se traslapan, pues el poder de resolución en polarografía clásica es menor que en polarografía diferencial de Impulsos (PDI).



Gráfica 8.- Conjunto de polarogramas diferenciales de impulsos con distintas concentraciones de curcumina TP-95 en medio etanol-agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L, en el intervalo de barrido de -500 mV a -1900 mV.

Como se observa en la gráfica 8 las corrientes de pico de las señales de reducción aumentan de forma directamente proporcional a la concentración de la curcumina. La gráfica 9 muestra las mediciones de corriente de pico (i_{pico}) para las señales de reducción de la curcumina y podemos observar que las curvas de regresión lineal presentan una correlación mayor a 0.99 (excepto para la señal en -1440 mV que es de las más débiles).



Gráfica 9.- Corriente de pico de las señales de reducción 3(A), 4(B), 5(C) y 6(D) de la curcumina en función de la concentración.

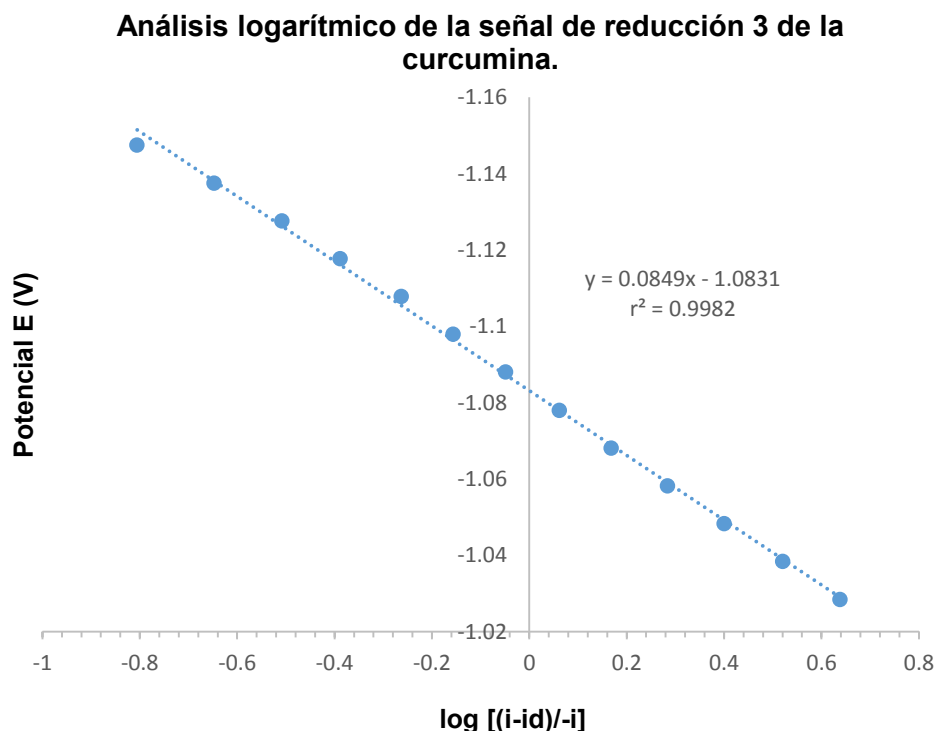
Tabla 9.- Parámetros de las señales de reducción de la curcumina obtenidas por polarografía diferencial de impulsos.

| E_{pico} | sensibilidad $\mu A/(mol/L)$ | LDD (mol/L) | LDC (mol/L) | Correlación r^2 |
|------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| -1070.0 mV | 183.56 | 5.96×10^{-4} | 2.23×10^{-3} | 0.9981 |
| -1320.0 mV | 13.73 | 7.57×10^{-4} | 1.28×10^{-3} | 0.9950 |
| -1440.0 mV | 5.65 | 4.85×10^{-3} | 6.29×10^{-3} | 0.9641 |
| -1640.0 mV | 208.84 | 3.62×10^{-4} | 8.61×10^{-4} | 0.9955 |

De todas estas señales se observa que las que dan una mayor sensibilidad son las señales en -1070.0 mV y en -1640.0 mV (gráfica 9, tabla 9). Teniendo en cuenta esto la señal de reducción que corresponde a -1650 mV en clásica y -1640 mV en impulsos es la más adecuada para una cuantificación directa por curva patrón o adiciones patrón.

5.1.3 Análisis logarítmico y Gráfica de Tafel de la curcumina.

A continuación se muestra como ejemplo, las gráficas del análisis logarítmico y de la ecuación de Tafel de una de las señales de la curcumina obtenidas por polarografía clásica el resto se pueden consultar en el anexo.



Gráfica 10.- Análisis logarítmico de la señal 3 de la curcumina con $E_{1/2} = -1083$ mV

La recta determinada para la señal observada presenta una correlación (r^2) mayor al 0.99. Los parámetros determinados que cumplen con la ecuación (a 25°C):

$$E = E'_{1/2} + \left(\frac{0.059}{n} \right) \log \left(\frac{i - i_{ox}}{-i} \right)$$

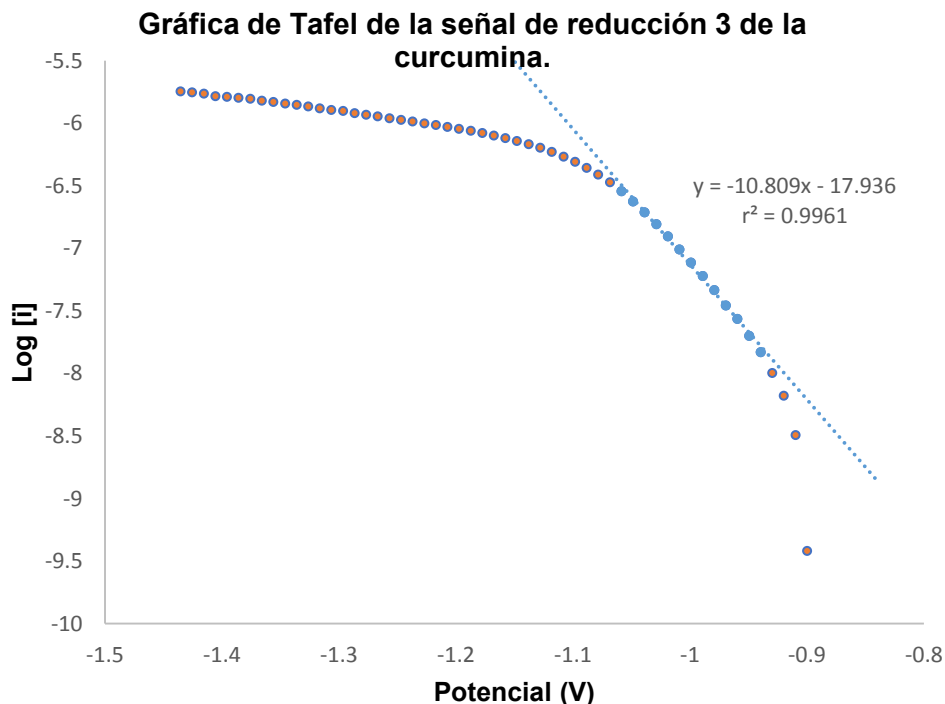
para esta señal son

$$E = -1.0831V + (0.0849) \log \left(\frac{i - i_{ox}}{-i} \right) \quad ; \quad r^2 = 0.9982$$

Esto significa que la reducción del sistema en este potencial, no se comporta conforme a la ley de Nernst; por el valor de la pendiente, aunque es mayor a 0.06, podemos decir que el proceso de transferencia involucra al menos 1 electrón, probablemente un problema de cinética sea la causa de esta variación.

Gráfica de Tafel.

Al no tener un comportamiento nerstiano, se realizó el análisis de Tafel para obtener más información cinética de esta señal.



Los parámetros calculados a partir de los datos de la gráfica de Tafel son:

Tabla 10.- Parámetros de Tafel de la señal de curcumina con $E_{1/2} = -1083$ mV

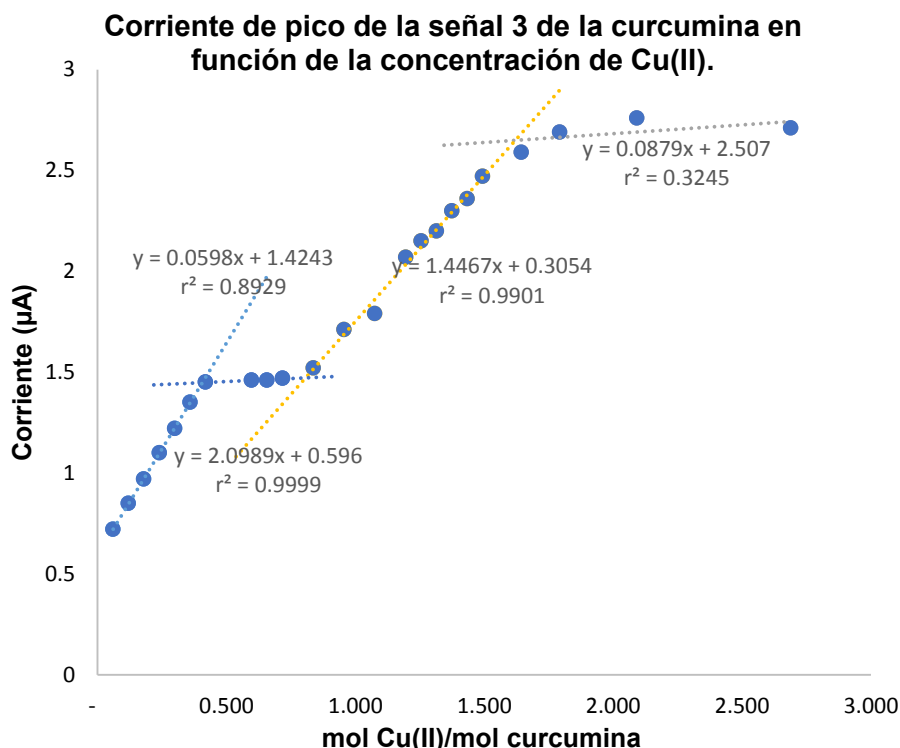
| Parámetro | Valor |
|------------------|--------|
| E_{i0} (mV) | -899.5 |
| $\alpha(n=1)$ | 0.3609 |
| $\log I_0$ | -8.22 |
| I_0 (μ A) | 0.006 |

Con estos datos se puede decir que esta señal de reducción de la curcumina, en concentración 7.1×10^{-3} mol/L posee un $E_{i0} = -899.5$ mV, e $i_0 = 6.02 \times 10^{-9}$ A que corresponden a un proceso electroquímico lento. Los valores calculados de α a partir de la gráfica 11 muestran que es un proceso no reversible y la pendiente obtenida en el estudio logarítmico (gráfica 10) muestra que hay un intercambio de un electrón.

5.1.4 Estudio polarográfico de los equilibrios de complejación entre la curcumina y el Cu(II)

Los equilibrios de complejación de la curcumina con Cu(II) se estudiaron a través de las curvas polarográficas obtenidas durante su valoración; Se empleó el método de proporciones molares para determinar las estequiometrías. Como el Cu(II) es una especie electroactiva, es posible monitorear la disociación de estos complejos. La concentración de curcumina es prácticamente constante, esto nos permite deducir que cualquier cambio observable puede atribuirse a la formación de complejos.

Las gráficas de corriente límite y corriente de pico de todas las señales que se presentan, ya han sido corregidas por la pureza de la curcumina. A continuación se muestra un ejemplo de este cálculo. La siguiente gráfica muestra la corriente de pico de una de las señales observadas en los equilibrios de complejación considerando que la curcumina es 100% pura.

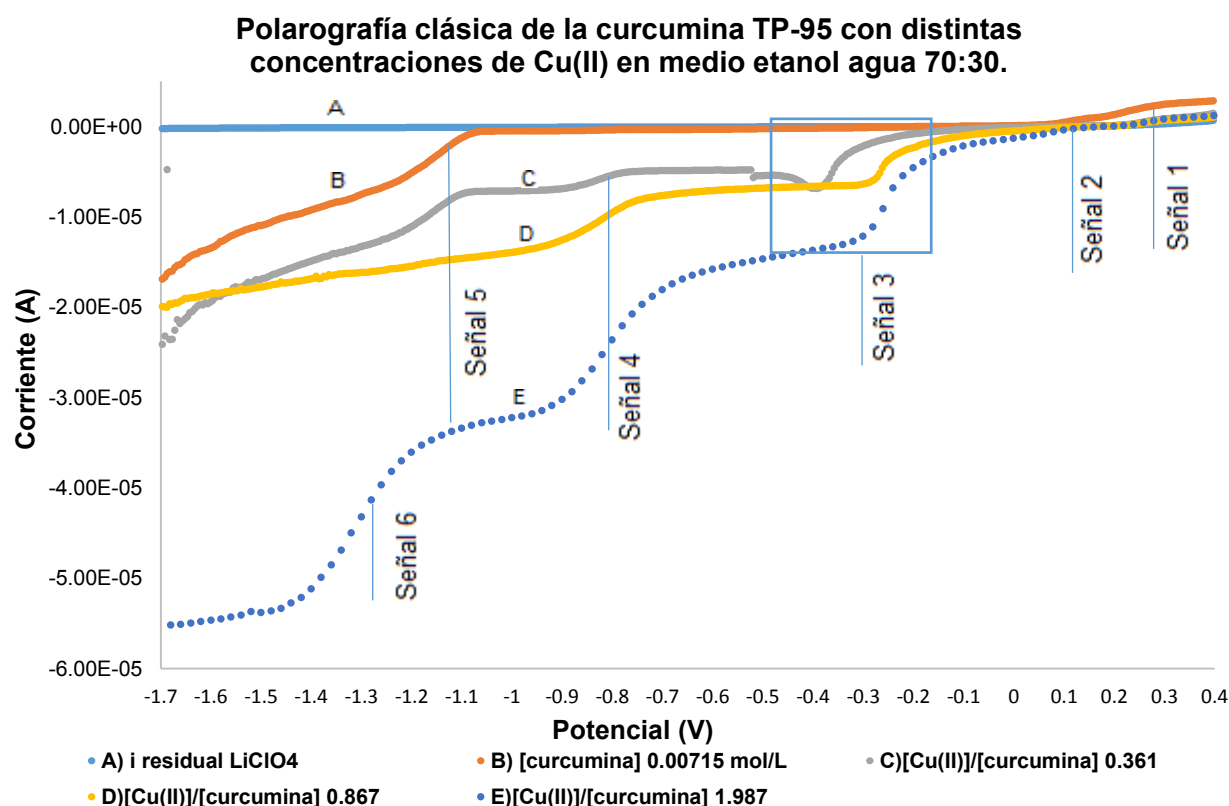


Gráfica 12.- Corriente de pico de la señal 3 de los equilibrios de complejación de la curcumina con Cu(II) en el intervalo de -500.0 mV a -260 mV, sin corrección por pureza.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas por regresión se usaron para calcular los puntos de cambio de pendiente (puntos estequiométricos) de la curva en este caso fueron 0.4062 para el primero, 0.8067 para el segundo y 1.6202 para el tercero (gráfica 12). Al determinar la fracción de curcumina y promediar los valores obtenidos en cada señal se determinó que la pureza del polvo comercial de curcumina TP 95 es $82.72 \pm 0.96\%$. Con la corrección de pureza, los puntos se intersecta y corresponden a las estequiometrías M_2L , ML y ML_2 .

Este cálculo es posible porque la disolución de cobre usada es un patrón secundario, ya fue valorada electroquímicamente por el método de adiciones patrón a partir de una disolución de cobre electrolítico (patrón primario).

En la gráfica 13 se muestra un conjunto de curvas polarográficas de una concentración constante de curcumina con distintas concentraciones de $Cu(II)$, donde se marcan las señales observadas; en la tabla 11 se da un resumen general de estas señales.



Gráfica 13.- Conjunto de polarogramas clásicos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones de $Cu(II)$ /curcumina en medio etanol-agua 70:30 con $LiClO_4$ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de 400 mV a -1700 mV.

Tabla 11.- Señales redox de los equilibrios de complejación Cu(II)-curcumina observadas en polarografía clásica.

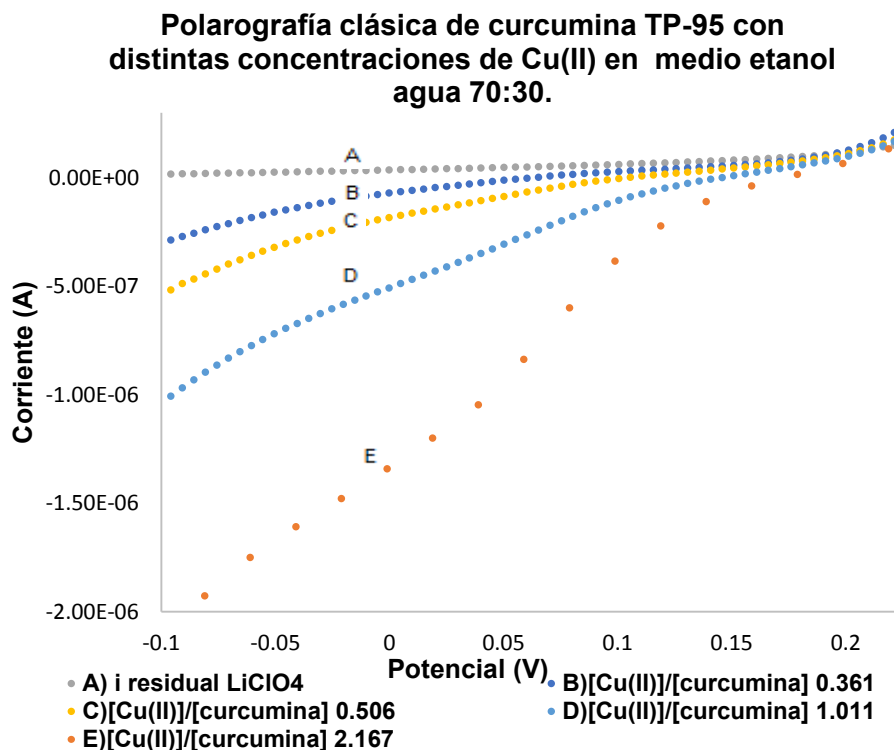
| Señal | Tipo | $E_{1/2}$ (mV) | Observaciones |
|-------|-----------|----------------|--|
| 1 | Oxidación | 272.8 | Señal débil que no se ve afectada por la concentración de la curcumina o el Cu(II) |
| 2 | Reducción | 78.9 | Esta señal tiene un potencial de media onda similar a la reducción del Cu^{2+} libre, aparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercana a 0.5. |
| 3 | Reducción | -425.3 | Esta señal se desplaza hasta -268.2 mV y presenta un máximo polarográfico cuando las concentraciones de Cu(II) en celda son bajas. |
| 4 | Reducción | -837.9 | Esta señal aparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 0.5 y aumenta de pendiente cuando tiende a 1, probablemente esta señal corresponde al complejo ML. |
| 5 | Reducción | -1142.7 | Señal de baja intensidad que corresponde a la concentración de curcumina, disminuye cuando el cociente Cu(II)/curcumina tiende a 0.5 y desaparece cuando es 1. |
| 6 | Reducción | -1372.6 | Esta señal aparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 1 y aumenta de pendiente cuando tiende a 2, probablemente corresponda al complejo M_2L . |

La señal de oxidación con $E_{1/2} = 280.0$ mV es débil y no muestra cambios de corriente con el aumento de la concentración de Cu(II) por lo que se atribuye a una adsorción en el electrodo, por eso no fue usada en la determinación de la estequiometría de los complejos.

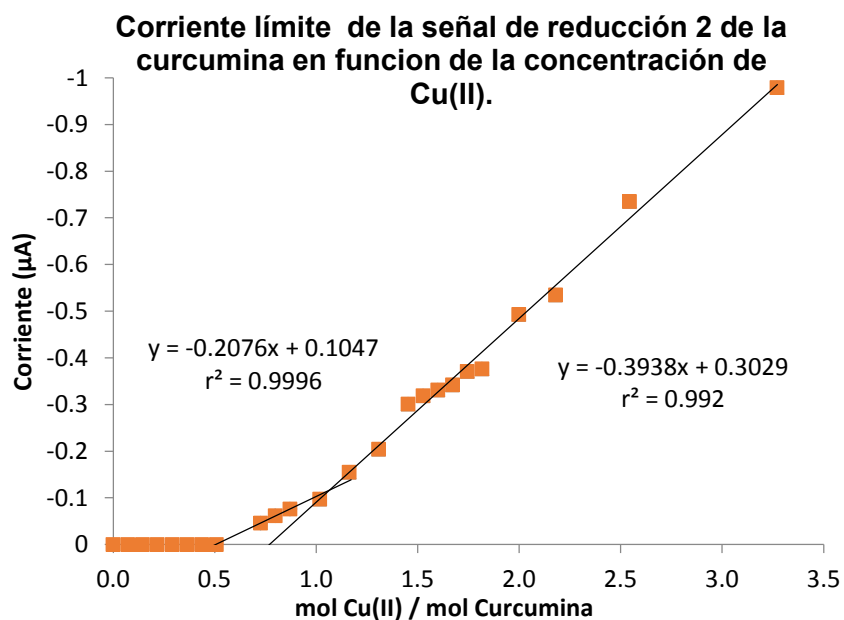
La señal 2 es una reducción con $E_{1/2} = 58.9$ mV (gráfica 14), es una señal de baja intensidad pero con aumentos proporcionales a la concentración de Cu(II) en celda. La señal 2 tiene un potencial de media onda cercano al potencial de reducción experimental del Cu^{2+} y aparece cuando el cociente Cu(II)/Curcumina en la celda es cercano a 0.5 (gráfica 15).

Una razón de que esto suceda es que, aunque la especie predominante es ML_2 hay una pequeña cantidad de complejo ML formado, ya que es el más estable de los 3, pero en bajas concentraciones se disocia liberando una pequeña cantidad de Cu^{2+} . En la gráfica 15 se ve cómo las rectas obtenidas por regresión lineal se intersectan cuando el cociente

Cu(II)/curcumina es 1.06; mientras que la recta entre 0.5 y 1.0 cruza el eje horizontal cuando el cociente es 0.50.

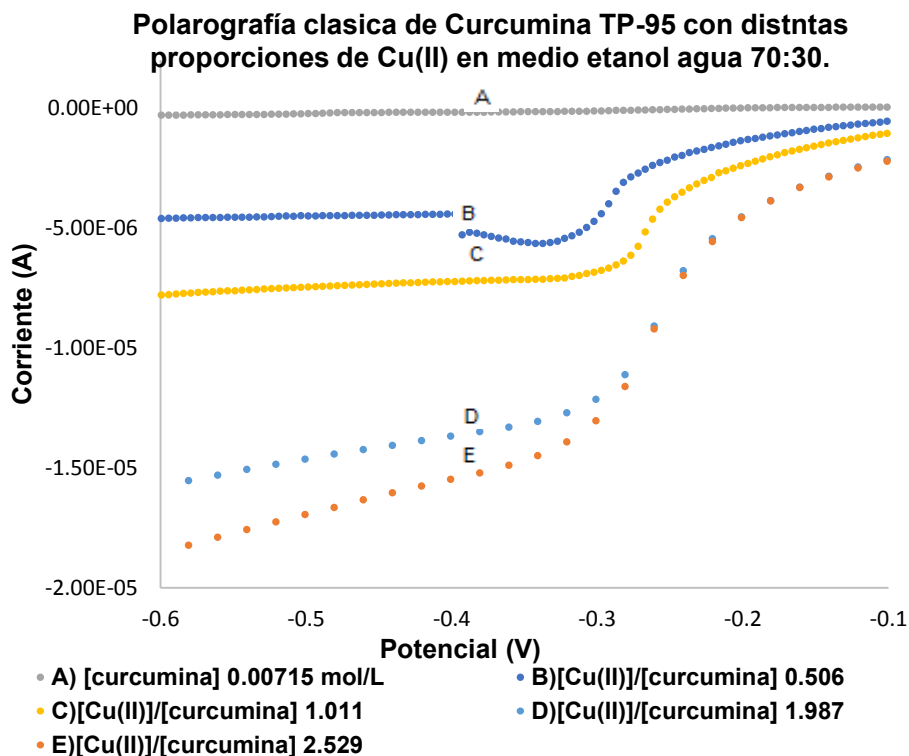


Gráfica 14.- Conjunto de polarogramas clásicos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones Cu/curcumina en medio etanol agua 70:30 con LiClO₄ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de 200 mV a -100 mV.



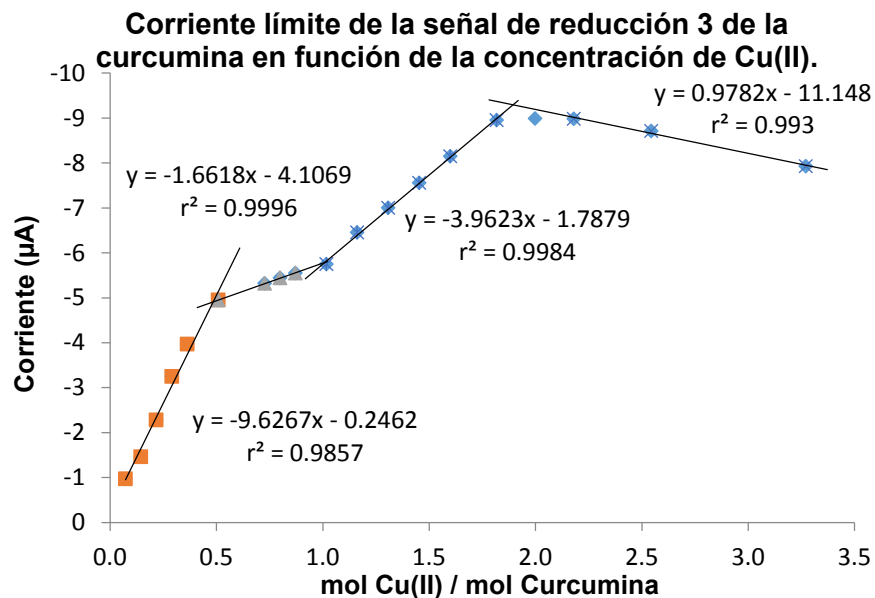
Gráfica 15.- Corriente límite de la señal de reducción 2 de la curcumina TP-95 en función del cociente concentraciones Cu(II)/curcumina medida en -21.0 mV, corregida por pureza.

La señal 3 es una reducción (gráfica 16) que presenta un máximo polarográfico en las concentraciones más bajas, provocado por adsorción pero este fenómeno se disipa con el tiempo; la corriente límite aumenta de forma proporcional con el cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina.



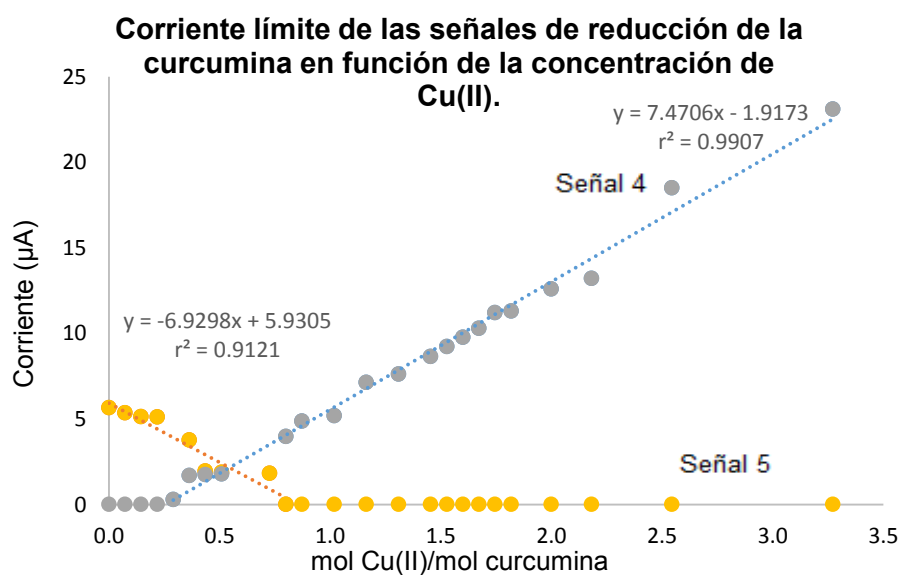
Grafica 16.- Conjunto de polarogramas clásicos de curcumina TP-95 con distintas proporciones Cu(II)/curcumina en medio etanol agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de -150 mV a -600 mV.

El $E_{1/2}$ se desplaza hacia potenciales más positivos desde -403.0 mV hasta alcanzar -261.0 mV. Este fenómeno puede significar que esta señal es común a todos los complejos y el cambio del predominio de especies provoca el desplazamiento de la señal. La gráfica 17 muestra las mediciones de corriente límite a -550 mV; por las intersecciones de las rectas obtenidas por regresión lineal, son claros los puntos de cambio de pendiente y corresponden a las estequiometrías de los 3 complejos ML_2 (0.49), ML (1.01) y M_2L (1.89). Al calcular el punto de intersección de las rectas, se ve que para la estequiometría M_2L el punto de intersección ocurre cuando el cociente Cu/curcumina es 1.89; puede deberse a que es el complejo menos estable ($\log K=2.16$) lo que significa que se disocia más fácilmente.



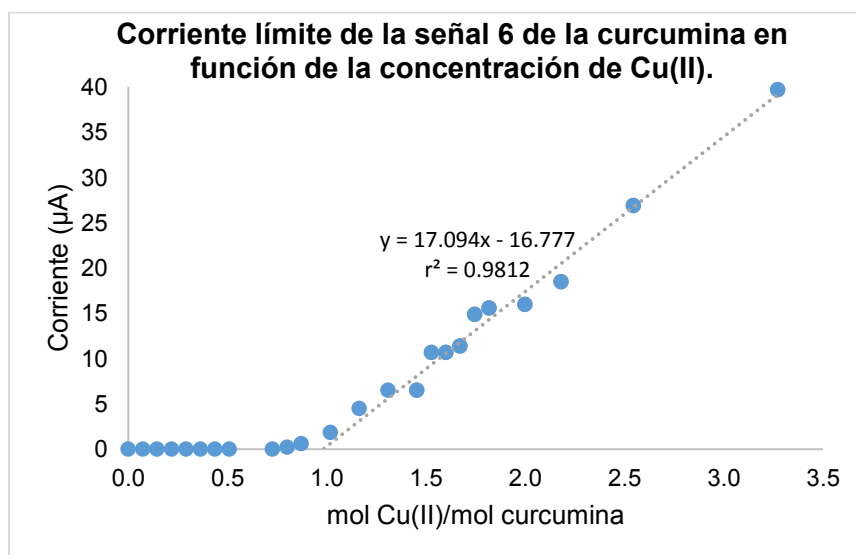
Gráfica 17.- Corriente límite de la señal 3 en función del cociente de concentraciones de Cu(II)/curcumina medida en -550.0 mV, corregida por pureza.

En la gráfica 18 se muestran las curvas de corriente límite de las señales 4 y 5. Las mediciones para cada una se realizaron en -1020.0 mV y -1230.0 mV respectivamente. Se ve que la corriente en -1020.0 mV y -1230.0 mV alcanzan valores similares cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 0.5; basados en esta información, se puede pensar que la señal 5 corresponde a la formación del complejo ML_2 o a la concentración de la curcumina libre mientras que la señal 4 corresponde a la formación del complejo ML por esto es que mientras una va en aumento la otra disminuye.



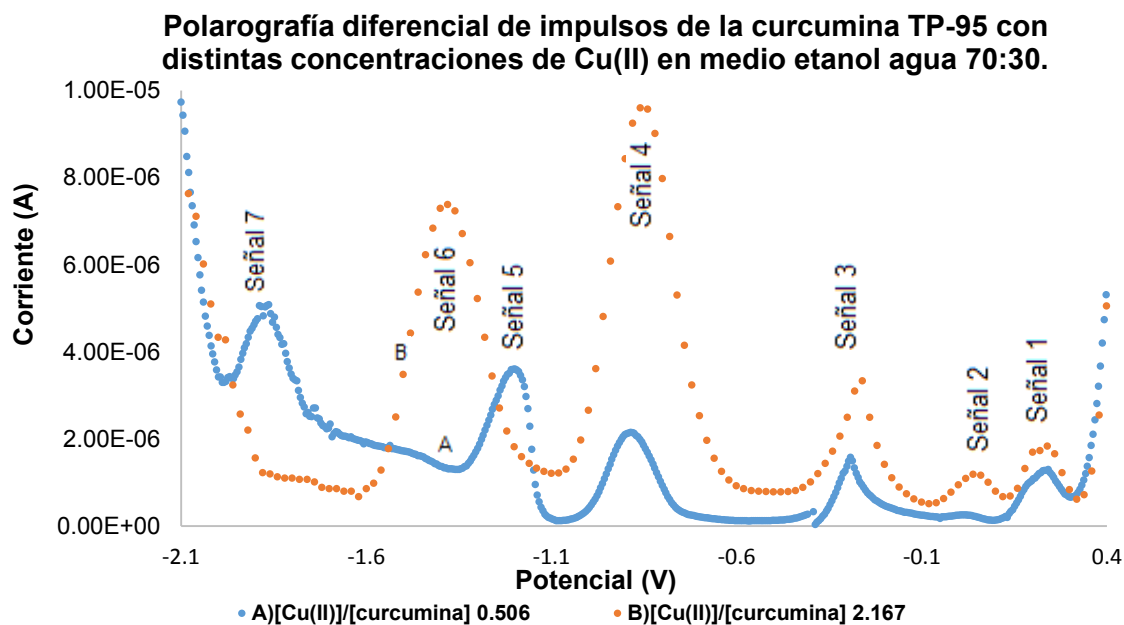
Gráfica 18.- Corriente límite de las señales 4 y 5 en función del cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina medidas en -1020.0 mV y -1230.0 mV respectivamente, corregidas por pureza.

La gráfica 19 muestra el aumento de corriente en -1560.0 mV (Señal 6) a partir de que cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 1.0 por esto puede asociarse a la formación del complejo M_2L .



Gráfica 19.- Corriente límite de la señal 6 en función del cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina medida en -1560 mV, corregida por pureza.

Siguiendo el mismo procedimiento que con curcumina, se aplicó la técnica de polarografía diferencial de impulsos para los equilibrios de complejación. En la gráfica 20 se muestran 2 de las curvas obtenidas para marcar las señales encontradas y en la tabla 12 se da un resumen general de las señales.



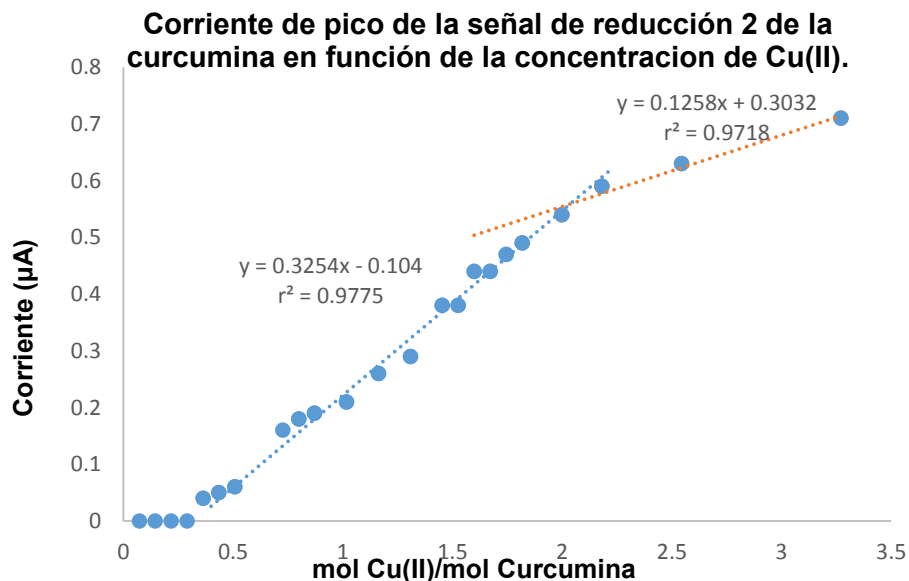
Gráfica 20.-Conjunto de polarogramas diferenciales de impulsos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones de Cu(II)/curcumina en medio etanol-agua 70:30 con LiClO₄ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de 400mV a -2100mV.

Tabla 12.- Señales redox de los equilibrios de complejación Cu(II)-curcumina observadas en polarografía diferencial de impulsos.

| Señal | Tipo | E _{pico} (mV) | Observaciones |
|-------|-----------|------------------------|---|
| 1 | Oxidación | 230.0 | Señal débil que no se ve afectada ni por la concentración de la curcumina, ni por el Cu(II). |
| 2 | Reducción | 40.0 | Esta señal tiene un potencial de pico cercano al potencial del catión libre Cu ²⁺ . |
| 3 | Reducción | -458.0 | Esta señal se desplaza hasta -261.0 mV con el aumento de Cu(II) en celda. |
| 4 | Reducción | -881.0 | Aparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 0.5 y cambia su pendiente después de 1.0; puede asociarse a la formación del complejo ML. |
| 5 | Reducción | -1203.0 | Esta señal se puede asociar a la concentración de curcumina libre ya que desaparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 1.0. |
| 6 | Reducción | -1380.0 | Aparece cuando el cociente es cercano a 1.0 y cambia su pendiente cerca de 2.0; puede asociarse al complejo M ₂ L. |
| 7 | Reducción | -1860.0 | Disminuye ligeramente hasta que el cociente Cu(II)/curcumina es 0.5, después la corriente disminuye drásticamente hasta desaparecer una vez que se llega al cociente 2.0. |

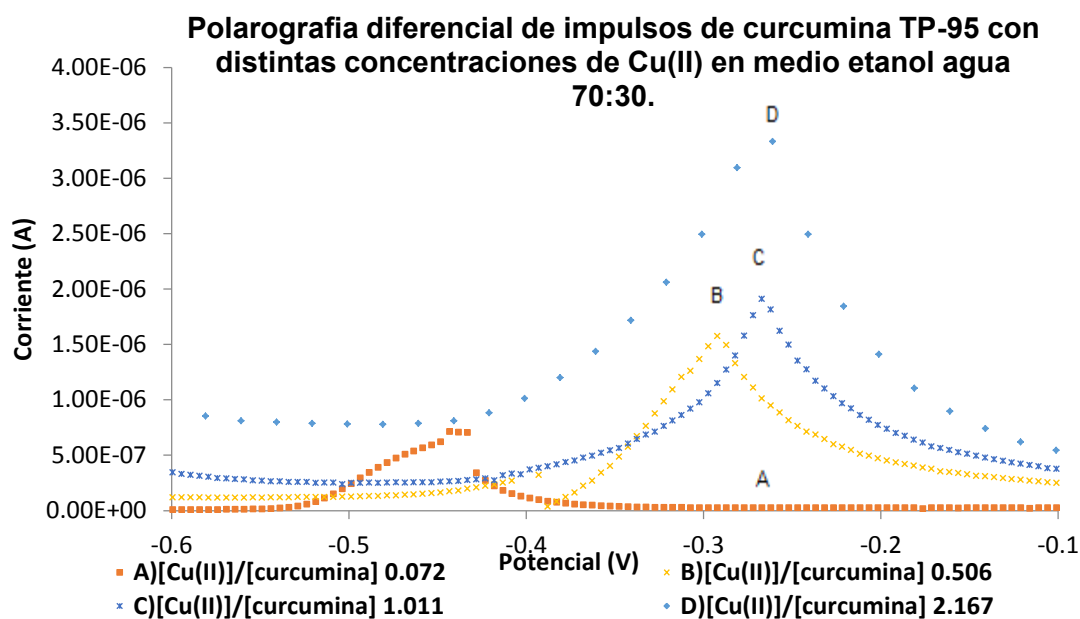
La señal 1 no presenta cambios de corriente con los aumentos de concentración de Cu(II) y se ve deformada por lo que puede deberse a una adsorción en el electrodo, el mismo fenómeno que ocurre en el estudio de curcumina sola; por esta razón no tiene una aplicación analítica directa.

La gráfica 21 muestra los valores de corriente de pico de la señal 2, por el potencial en el que aparece probablemente corresponda a Cu²⁺; se observa un comportamiento similar al observado en polarografía clásica: aumenta cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 0.5, en esta grafica se puede ver cómo la pendiente cambia cuando se pasa a 2.0.

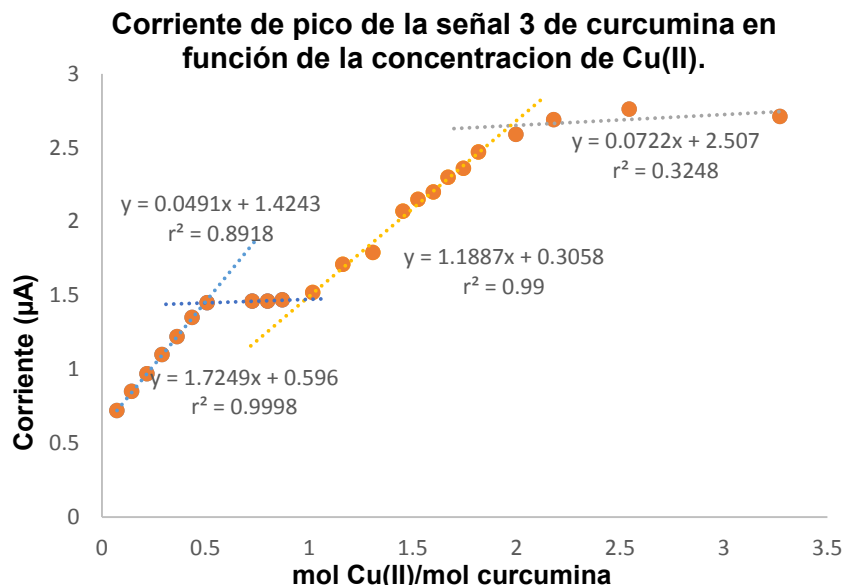


Gráfica 21.- Corriente de pico de la señal 2 con $E_p=40$ mV en función del cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina, corregida por pureza.

La señal 3 tiene un $E_p = -458$ mV; esta señal presenta ciertas deformaciones cuando la concentración de Cu(II) es baja, lo que concuerda con los máximos polarográficos observados en polarografía clásica; también se ve que al aumentar la concentración de Cu(II) el pico se desplaza a potenciales más positivos hasta llegar a -261.0 mV (Gráfica 22). En la gráfica 23 se ve cómo la corriente de pico de esta señal presenta 3 cambios de pendiente que coinciden con las estequiometrías determinadas por potenciometría (ML_2 , ML y M_2L).

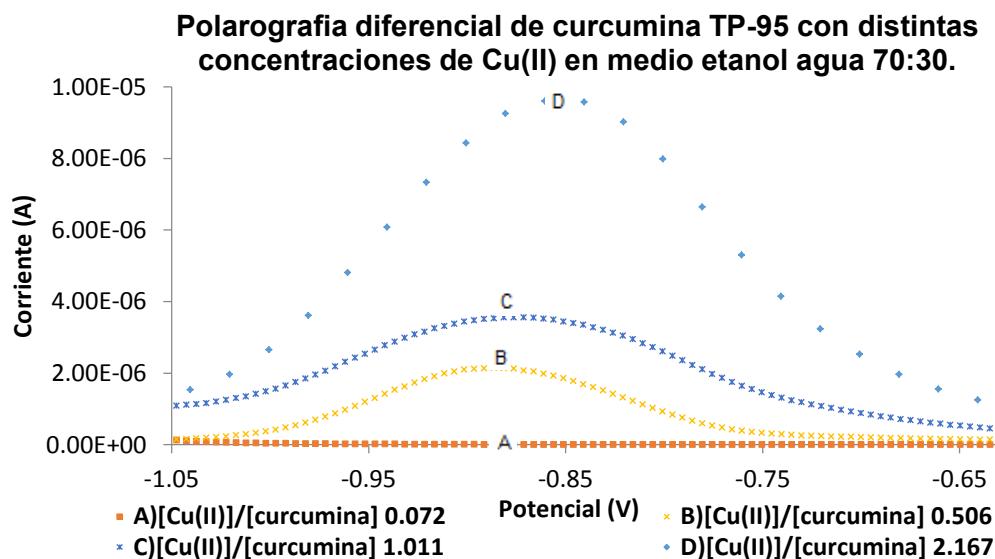


Gráfica 22.- Conjunto de polarogramas diferenciales de impulsos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones de Cu(II)/curcumina en medio etanol-agua 70:30 con $LiClO_4$ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de -100 mV a -600 mV.

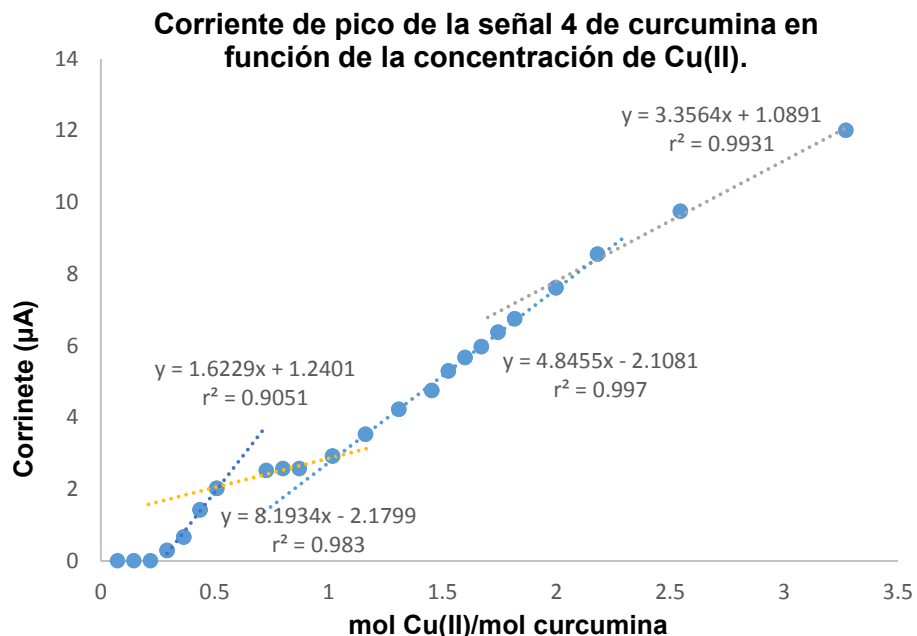


Gráfica 23.- Corriente de pico de la señal de reducción 3 en función del cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina, corregida por pureza.

La cuarta señal (Gráfica 24) tiene un $E_p = -881$ mV y aparece cuando el cociente Cu(II)/curcumina es cercano a 0.5 y los cambios de pendiente de la curva de corriente (Gráfica 25) nos confirman las estequiometrias de los complejos ML_2 y ML . Esta señal puede relacionarse con la reducción de las especies CuL_x , ya que cuando el cociente Cu(II)/curcumina es menor a 0.5 los complejos pueden estar por debajo del límite de detección pero en el intervalo entre 0.5 y 1.0 la concentración está limitada por la concentración de curcumina y después de 2 el aumento de corriente corresponde a la curcumina disociada.

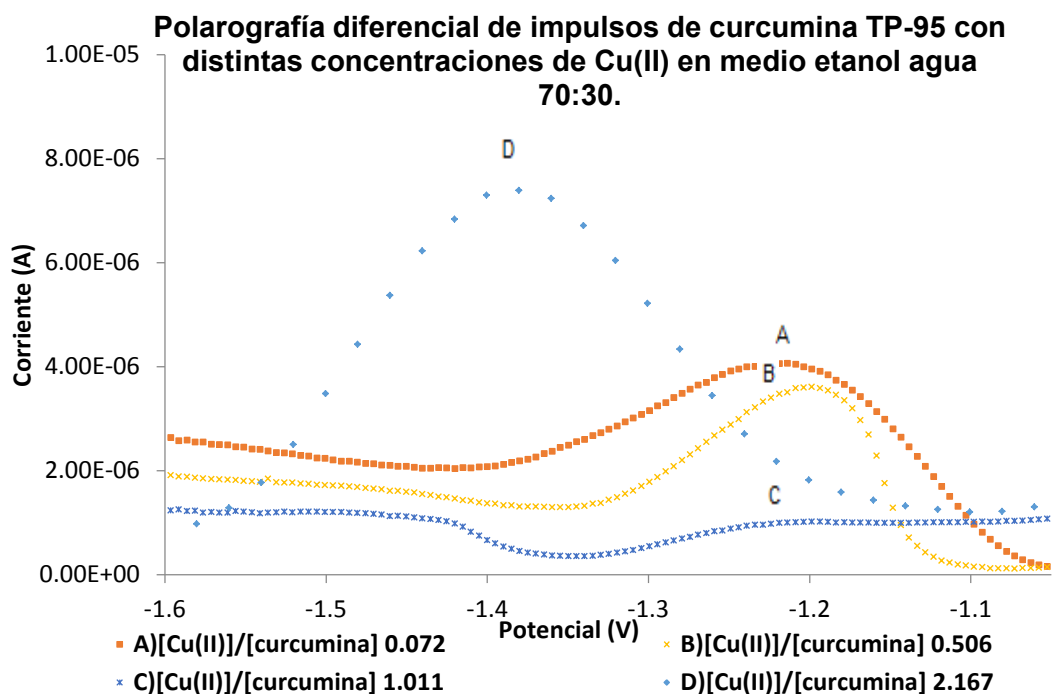


Gráfica 24.- Conjunto de polarogramas diferenciales de impulsos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones de Cu(II)/curcumina en medio etanol-agua 70:30 con $LiClO_4$ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido -600mV a -1050mV.



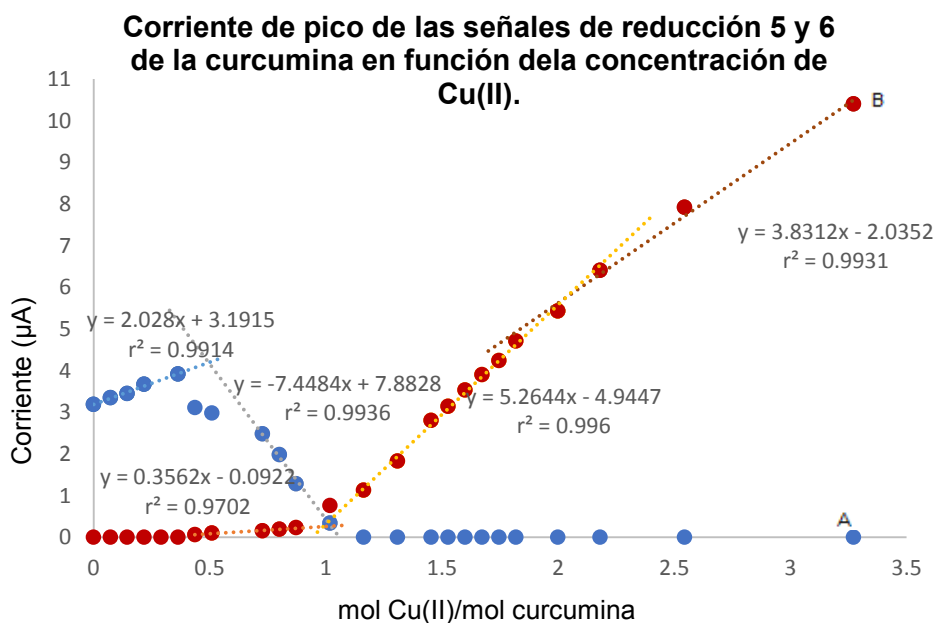
Gráfica 25.- Corriente de pico de la señal 4 con $E_p = -881$ mV en función del cociente de concentraciones de Cu(II)/curcumina, corregida por pureza.

La gráfica 26 muestra las señales 5 y 6 que podemos relacionar con los complejos ML_2 y M_2L respectivamente.



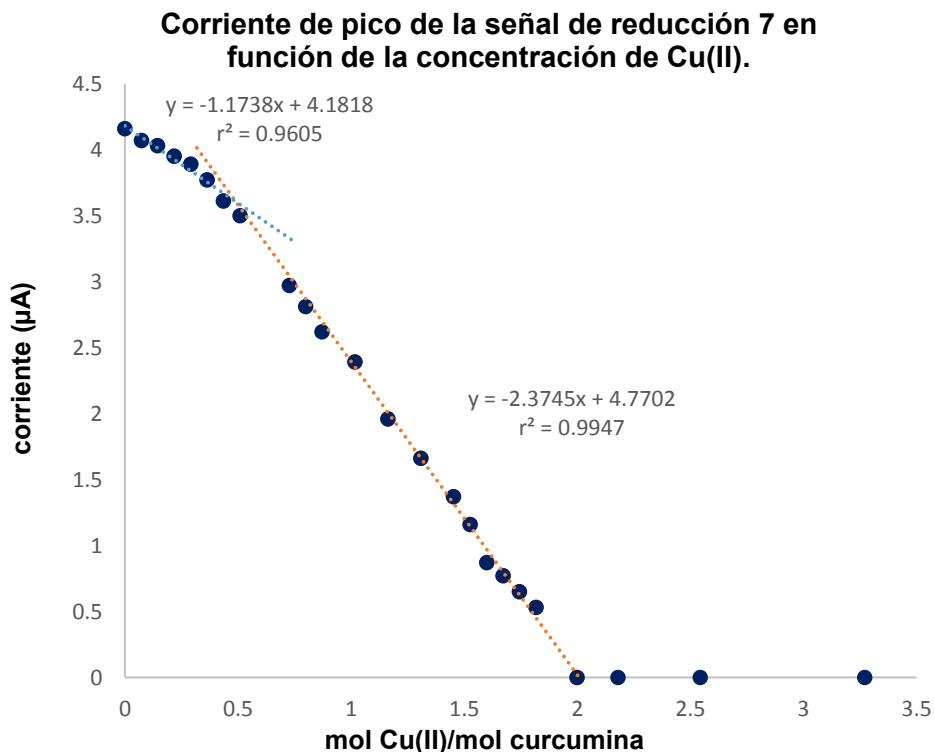
Gráfica 26.- Conjunto de polarogramas diferenciales de impulsos de la curcumina TP-95 con distintas proporciones de Cu(II)/curcumina en medio etanol-agua 70:30 con $LiClO_4$ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de -1050mV a -1600mV.

En efecto, por los cambios de pendiente que se observan en sus correspondientes curvas de corriente (gráfica 27) puede decirse que estas señales 5 y 6 se relacionan con los complejos ML_2 y M_2L . Se ve cómo la corriente de la señal 5 aumenta ligeramente hasta que el cociente $Cu(II)/curcumina$ es cercano a 0.5 (formación del complejo ML_2) y después disminuye rápidamente hasta desaparecer cuando pasamos 1.0 (formación del complejo ML); la señal 6 aumenta de intensidad cuando el cociente es cercano a 1.0 y la pendiente disminuye cuando llegamos a 2.0 (formación del complejo M_2L).



Gráfica 27.- Corriente de pico de la señal 5 (A) $E_p = -1203$ mV y señal 6 (B) $E_p = -1380$ mV de reducción en función del cociente de concentraciones $Cu(II)/curcumina$ en medio etanol-agua 70:30, corregidas por pureza.

La señal 7 es una reducción con $E_{pico} = -1860.0$ mV que, por su comportamiento, podría atribuirse a la concentración de curcumina libre. En la gráfica 28 se ve cómo la corriente de esta señal disminuye ligeramente cuando el cociente $Cu(II)/curcumina$ es menor a 0.5 (cuando se forma el complejo ML_2) y después disminuye rápidamente hasta desaparecer una vez que alcanzamos un valor de 2.0 (cuando toda la curcumina está complejada)

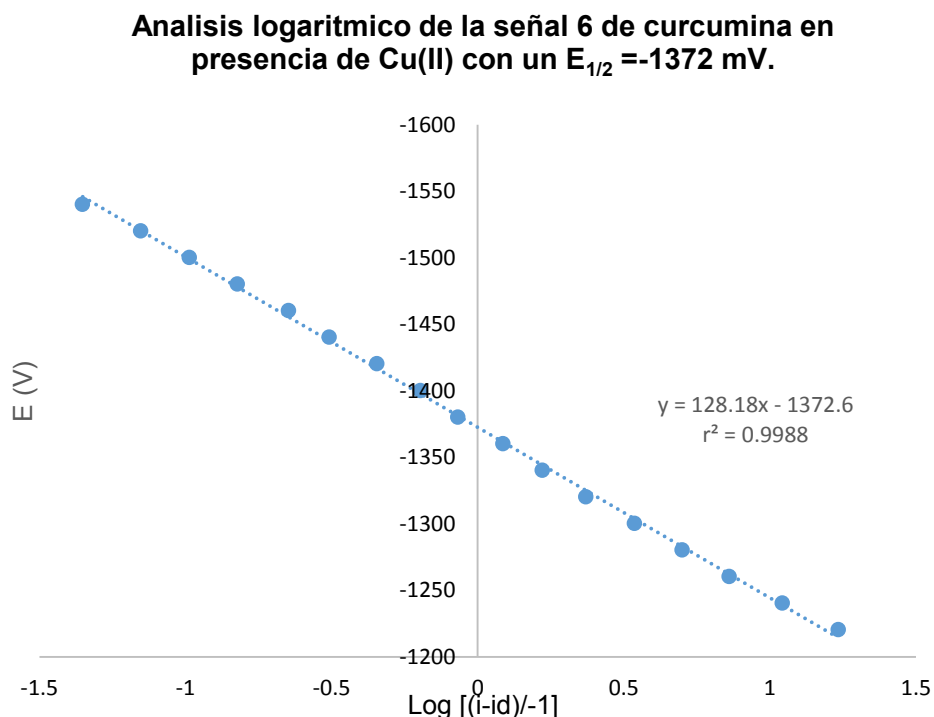


Gráfica 28.- Corriente de pico de la señal de reducción 7 con $E_p = -1860$ mV de curcumina TP-95 en función del cociente de concentraciones Cu(II)/curcumina en medio etanol-agua 70:30, corregida por pureza.

Para obtener algunos de los datos cinéticos de los procesos redox de estos complejos se realizó el análisis logarítmico y de Tafel para las señales encontradas, a continuación se muestra como ejemplo los resultados de estos análisis con una de las señales el resto se pueden consultar en el anexo.

5.1.5 Análisis logarítmico y gráfica de Tafel de los equilibrios de complejación entre la curcumina y Cu(II).

Se graficó el potencial de barrido contra el $\text{Log}[(i-i_d)/-i]$ (gráfica 29) de la señal 6 para determinar su potencial de media onda.



Gráfica 29.- Análisis logarítmico de la señal de reducción del curcuminato de cobre ML_2 con $E_{1/2} = -1372$ mV

La recta determinada para la señal observada presenta una correlación (r^2) mayor al 0.99. Los parámetros determinados que cumplen con la ecuación

$$E = E'_{1/2} + \left(\frac{0.059}{n} \right) \log \left(\frac{i - i_{ox}}{-i} \right)$$

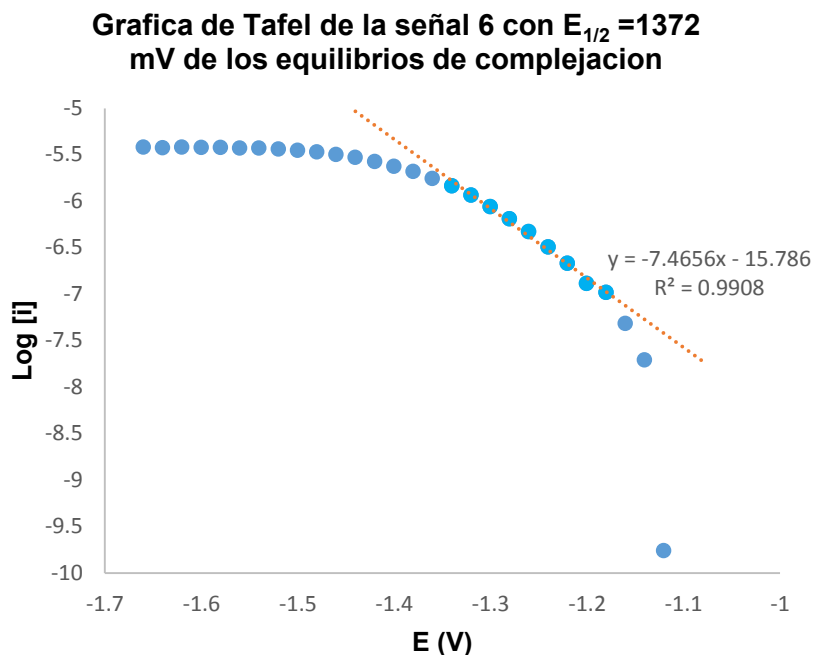
Para esta señal son

$$E = -1372.6 \text{ mV} + (0.1282) \log \left(\frac{i - i_{ox}}{-i} \right) \quad ; \quad r^2 = 0.9988$$

Esto significa que la reducción del sistema en este potencial, no se comporta conforme a la ley de Nernst; por el valor de la pendiente, aunque es más del doble que 0.06, podemos decir que el proceso de reducción es de al menos 1 electrón, y probablemente la cinética lenta del fenómeno sea la causa de esta variación.

Grafica de Tafel.

Como la señal 6 no tiene un comportamiento nerstiano, se realizó el análisis de Tafel para obtener más información cinética.



Gráfica 30.- Grafica de Tafel, reducción de la curcumina en presencia de Cu(II) con $E_{1/2} = -1372$ mV

Tabla 13.- Parametros de Tafel de la señal de reducción del curcuminato de cobre ML_2 con $E_{1/2} = -1372$ mV

| Parámetro | Valor |
|-------------------|---------|
| E_{i0} (mV) | -1120.5 |
| $\alpha(n=1)$ | 0.5583 |
| $\alpha(n=2)$ | 0.2796 |
| $\log I_0$ | -7.42 |
| I_0 (μA) | 0.038 |

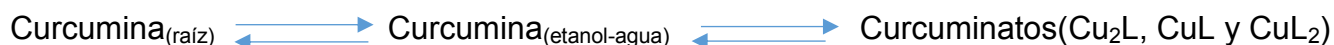
Con estos datos podemos decir que esta señal de reducción encontrada en los equilibrios de complejación de curcumina con Cu(II), en concentración 7.1×10^{-3} mol/L posee un potencial $E_{i0} = -1120.5$ mV y una corriente $i_0 = 3.8 \times 10^{-8}$ A, que corresponden a un proceso electroquímico lento. Los valores calculados de α a partir de la gráfica 30 nos muestran que es un proceso no reversible que probablemente involucra 2 electrones y no 1, ya que el valor α cuando n es 1 es más cercano a la idealidad ($\alpha = 0.5$), mientras que la pendiente obtenida en el estudio

logarítmico (gráfica 29) muestra que hay problemas cinéticos en este proceso, por eso el α calculado cuando $n=2$ es más probable.

5.1.6 Síntesis de los complejos de curcumina y Cu(II)

La síntesis de los 3 complejos (ML, ML, ML) se repitió con distintas fuentes de ligante: raíz de cúrcuma procesada en el laboratorio, polvo comercial TP-95 y CN-8.

Los primeros precipitados que se obtuvieron presentan color rojo pardo (CuL_2), verde-amarillo (CuL) y verde claro (Cu_2L). Estos complejos poseían el olor característico a curcumina pero éste se fue perdiendo gradualmente al paso del tiempo. El color de estos complejos no se vio afectado por el tiempo que se mantuvo almacenado pero el olor a curcumina se perdió, quedando un olor a hierba en su lugar. Esta síntesis se realizó al momento de extraer la curcumina de los rizomas de *cúrcuma longa*, se buscó mejorar el rendimiento, desplazando el equilibrio de fases por la complejación de curcumina:



Sin embargo, este procedimiento fue contraproducente ya que los productos de esta síntesis son diferentes de los que se obtuvieron con los polvos comerciales de curcumina. Quizá alguna sal o algún otro compuesto que se extrae y coprecipita, contamina los complejos y se requiere un proceso de purificación adicional ya que al calcular los rendimientos estos superan el 100%.

La presencia de sustancias extrañas que pudieran ser arrastradas desde el polvo de raíz explica la diferencia de color entre los complejos sintetizados con el polvo comercial de curcumina y los obtenidos con el polvo de rizomas de cúrcuma, así como también las diferencias de aroma entre los productos de una y otra síntesis.

En las últimas dos síntesis se obtuvieron productos que en apariencia, olor y color son idénticos; los rendimientos son los siguientes:

Tabla 14.- Rendimiento de la síntesis de complejos curcumina-Cu(II) con polvo comercial de curcumina TP95.

| Curcumina comercial | | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Producto | g esperados | g obtenidos | Rendimiento |
| Cu[Curc] ₂ | 5 | 4.7310 | 95% |
| Cu[Curc] | 5 | 4.3001 | 86% |
| Cu ₂ [Curc] | 5 | 3.8170 | 76% |

Tabla 15.- Rendimiento de la síntesis de complejos curcumina-Cu(II) con polvo comercial de curcumina CN-8.

| Curcumina comercial | | | |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Producto | g esperados | g obtenidos | Rendimiento |
| Cu[Curc] ₂ | 20 | 16.5509 | 83% |
| Cu[Curc] | 20 | 18.6377 | 93% |
| Cu ₂ [Curc] | 20 | 12.9064 | 65% |

5.1.7. Pruebas de solubilidad de los curcuminatos de Cu(II).

Se determinó la solubilidad de la curcumina con los siguientes disolventes: agua, etanol y mezcla etanol agua 70:30. Se encontró que la curcumina es poco soluble en agua, pero soluble en medio básico donde forma una disolución color rojo pardo muy intenso y translúcido. Es parcialmente soluble en mezcla etanol-agua pero la disolución al paso del tiempo se vuelve turbia; forma una disolución amarilla claro.

Tabla 16.- Solubilidad de la curcumina en distintos disolventes a temperatura ambiente.

| Disolvente | Solubilidad (g/L) | Solubilidad (mol/L) |
|---------------------|-------------------|-----------------------|
| Agua | 0.8755 | 2.37×10^{-3} |
| Etanol-Agua (70:30) | 3.1402 | 8.52×10^{-3} |
| Etanol | 4.7650 | 1.29×10^{-2} |

De los complejos obtenidos en la síntesis se tomaron 100 mg y se mezclaron con 20.0 mL del disolvente elegido (agua, etanol y etanol agua 70:30). Esta mezcla se puso en agitación constante durante una 24 horas para asegurar que haya alcanzado el equilibrio, después se filtró el sólido no disuelto y el filtrado se llevó al aforo de 25.0 mL. Los sólidos filtrados fueron puestos a secar a peso constante y se pesaron en balanza analítica para determinar por

diferencia de peso la masa disuelta. A continuación se muestra una tabla con las solubilidades determinadas. No se muestran imágenes de las disoluciones acuosas ya que por la baja solubilidad no tienen color.

Tabla 17.- Solubilidad de los complejos curcumina-Cu(II) en distintos solventes a temperatura ambiente.

| | Solubilidad (g/L) | | | Solubilidad Etanol-agua 70:30 (mol/L) |
|------------------------|-------------------|--------|-------------------|---------------------------------------|
| | Agua | Etanol | Etanol:Agua 70:30 | |
| Cu[Curc] ₂ | 0.1600 | 1.8133 | 1.1950 | 1.50×10^{-3} |
| Cu[Curc] | 0.1500 | 3.1533 | 4.2500 | 9.88×10^{-3} |
| Cu ₂ [Curc] | 0.2000 | 1.5467 | 2.0450 | 4.14×10^{-3} |

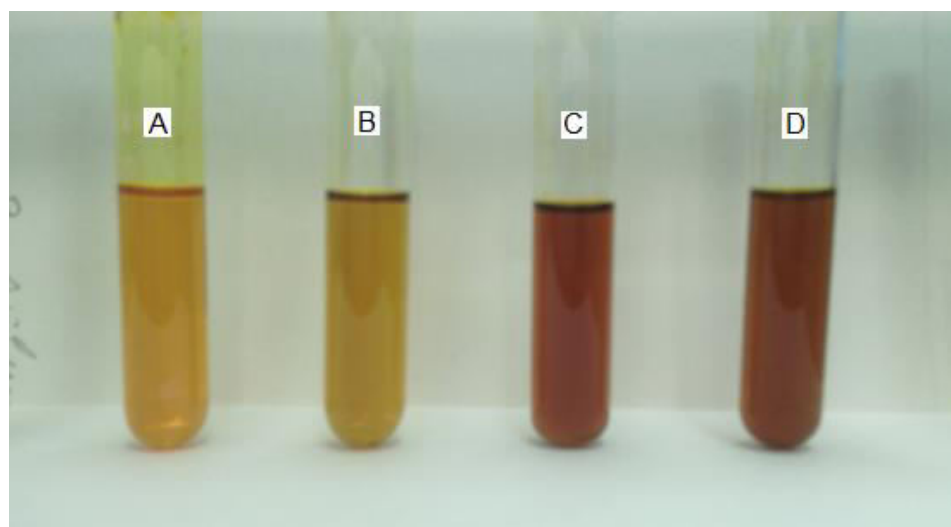


Figura 12.- Disoluciones saturadas de los curcuminatos de cobre en etanol, de izquierda a derecha: A)curcumina, B)Cu[Curc]₂ , C)Cu[Curc] y D)Cu₂[Curc].

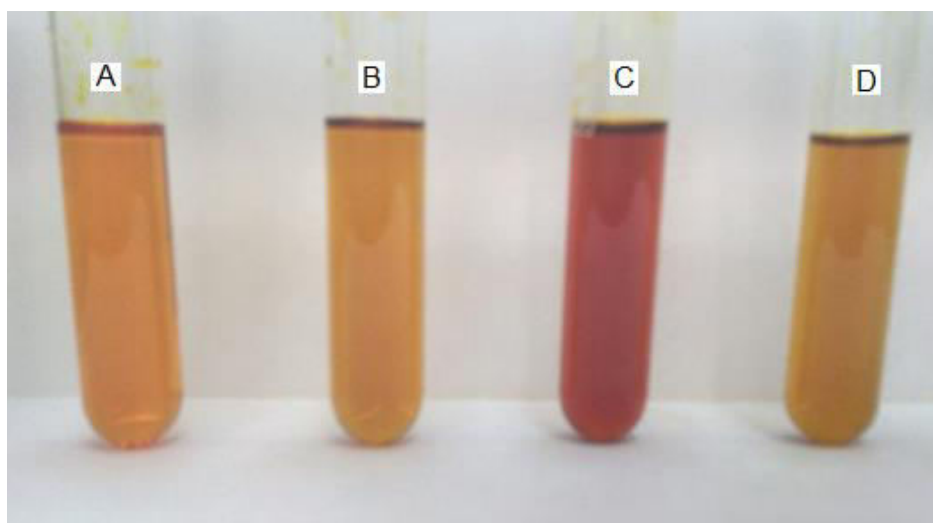


Figura 13.- Disoluciones saturadas de los curcuminatos de cobre en etanol-agua 70:30, de izquierda a derecha: A)curcumina, B)Cu[Curc]₂, C)Cu[Curc] y D)Cu₂[Curc].




Para asegurar la pureza de los complejos sintetizados los polvos obtenidos se lavaron con agua destilada fría, para eliminar el KNO₃ (que puede quedar ocluido en el precipitado) y puestos a secar en horno a 110°C por 1 día para evaporar el agua de cristalización. Los efluentes filtrados fueron concentrados y por cristalización de agua-etanol se recuperó KNO₃.

Tabla 18.- Purificación de los curcuminatos de Cu(II).

| Síntesis con TP 95 | masa inicial (g) | masa seca (g) | Agua (g) | KNO ₃ (g) | pureza de síntesis |
|--------------------|------------------|---------------|----------|----------------------|--------------------|
| ML2 | 4.7310 | 4.4535 | 0.2091 | 0.0684 | 94.14% |
| ML | 4.3001 | 4.0606 | 0.1828 | 0.0568 | 94.43% |
| M2L | 3.8170 | 3.6429 | 0.1214 | 0.0527 | 95.44% |
| Síntesis con CN-8 | | | | | |
| ML2 | 16.5509 | 15.5909 | 0.7315 | 0.2284 | 94.20% |
| ML | 18.6377 | 17.5884 | 0.7921 | 0.2572 | 94.37% |
| M2L | 12.9064 | 12.3179 | 0.4104 | 0.1781 | 95.44% |

En la tabla 19 de resultados generales podemos ver cómo los valores de pureza obtenidos por potenciometría en general reportan errores mayores; esto se debe probablemente a las diferencias entre los puntos a la equivalencia calculados en las curvas potenciométricas, es decir no son múltiplos exactos entre ellos lo que se ve reflejado en el error calculado. Comparando la pureza del polvo de curcumina TP-95 obtenido por potenciometría y el obtenido por polarografía vemos que son cercanos. También se observa que los complejos tienen baja solubilidad en agua, pero las solubilidades más altas se observan en medio etanol-agua. La síntesis de los complejos CuL₂ y CuL presentan los mejores rendimientos, así como también las constantes de formación global más grandes.

Tabla 19.- Resultados generales.

| | Potenciometría | Polarografía | |
|---|---|--|---|
| Pureza curcumina sintética | 62.7±0.62% | | |
| Pureza en Rizomas de curcuma | 6.29±0.49% | - | |
| Pureza polvo comercial de curcumina TP 95 | 83.44±1.17% | 82.72±0.96% | |
| Pureza polvo comercial de curcumina CN-8 | 90.52±1.20% | - | |
| | | complejo | |
| | [CuL ₂] | [CuL] | [Cu ₂ L] |
| Log K _{formacion global color} | 11.26 | 6.75 | 2.16 |
| |  |  |  |
| Solubilidad curcuminatos de Cu(II) en g/L | | | |
| complejos | CuL ₂ | CuL | Cu ₂ L |
| agua | 0.1600 | 0.1500 | 0.2000 |
| etanol | 1.8133 | 3.1533 | 1.5467 |
| etanol-agua 70-30 | 1.1950 | 4.2500 | 2.0450 |
| Pureza de síntesis de Curcuminatos de Cu(II) | | | |
| TP 95 | 94.14 | 94.43 | 95.44% |
| CN-8 | 94.20 | 94.37 | 95.44% |
| Rendimiento de síntesis curcuminatos de Cu(II) corregido por pureza | | | |
| TP 95 | 89.07% | 81.21% | 72.86% |
| CN-8 | 77.95% | 87.94% | 61.59% |

5.2 Ensayos con Ag(I).

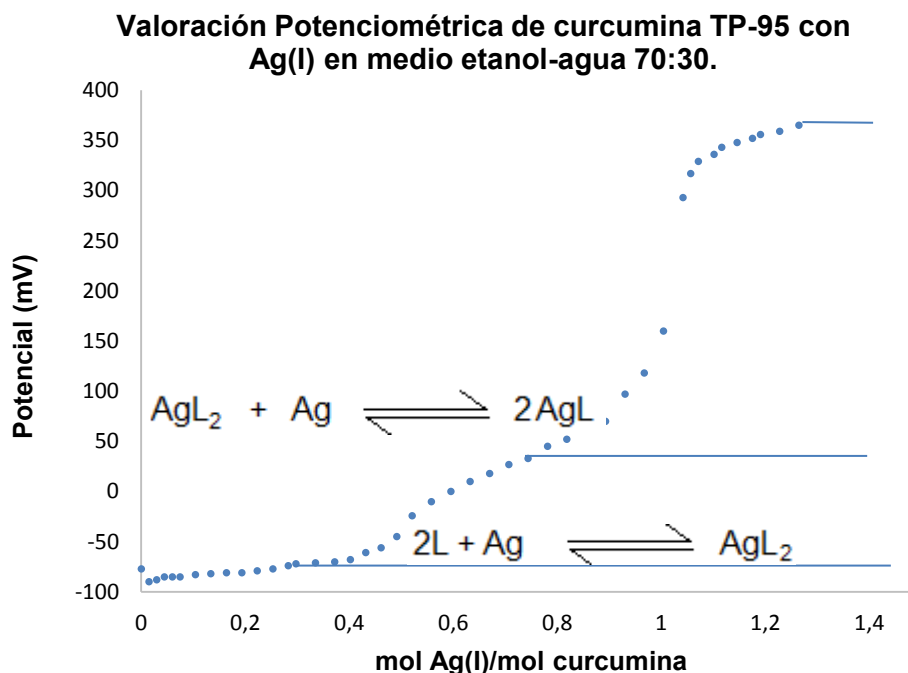
Cómo se mencionó al inicio de este capítulo de resultados, la curcumina también forma complejos con el catión Ag^+ , por esta razón se aplicaron las mismas técnicas de los ensayos con Cu(II), pero ahora usando una disolución de AgNO_3 .

5.2.1 Determinación potenciométrica de la pureza de la curcumina usando Ag(I).

Esta valoración se realizó en las mismas condiciones que con Cu(II) (curcumina en medio etanol-agua con KOH suficiente para desprotonar un equivalente); como electrodo de trabajo se usó una barra de plata pulida y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Los valores experimentales observados con el electrodo indicador de Ag° son -90 mV para la curcumina y 390 mV para la disolución de Ag^+ . En la gráfica 31 se muestra la curva de valoración de la disolución de curcumina con AgNO_3 corregida por pureza, observamos 2 saltos de potencial, el primero ocurre cuando el cociente Ag(I)/curcumina es 0.5, lo que sugiere que se forma un complejo con una estequiometría ML_2 . El segundo punto de equivalencia identificado se presenta para una relación estequiométrica ML. La zona amortiguada entre ambos saltos de potencial muestra un aumento constante de potencial no es completamente horizontal y al final de la valoración, hay formación de una ligera capa plateada en las paredes del vaso de precipitados que contiene la alícuota, esto nos hace pensar que hay competencia entre la reducción de Ag(I) y la complejación del mismo.

La pureza del polvo comercial de curcumina TP-95 calculada por el método de primera derivada usando estos puntos a la equivalencia es de $83.22\% \pm 1.12\%$ muy similar al obtenido en el ensayo con Cu(II).



Gráfica 31.- Curva de valoración potenciométrica de 1.0 mL de disolución de polvo de curcumina TP-95 0.127 mol/L + 0.5mL de KOH con una disolución de Ag(I) 0.105 mol/L en medio etanol-agua 70:30, corregida por pureza.

Realizando la misma deducción para las ecuaciones de constante de formación global de los complejos de cobre obtenemos las siguientes ecuaciones para las constantes de formación global de los complejos Ag(I).

$$E_{Ag^0/Ag^{1+}}^{\circ'} = E_{Ag^0/AgL_2}^{\circ'} + \frac{0.059}{1} \log K_{Ag^0/AgL_2}$$

$$E_{Ag^0/Ag^{1+}}^{\circ'} = E_{Ag^0/AgL}^{\circ'} + \frac{0.059}{1} \log K_{Ag^0/AgL}$$

$$\log K_{AgL_2} = \frac{(E_{Ag^0/Ag^{1+}}^{\circ'} - E_{Ag^0/AgL_2}^{\circ'})}{0.059}$$

$$\log K_{AgL} = \frac{(E_{Ag^0/Ag^{1+}}^{\circ'} - E_{Ag^0/AgL}^{\circ'})}{0.059}$$

Realizando la tabla de variación de especies de la valoración y deduciendo las ecuaciones de Nernst para los equilibrios propuestos en cada fase de la valoración se calcularon los potenciales condicionales para cada especie y se muestran en la tabla 20.

Tabla 20.- Potenciales condicionales ($E^{\circ'}$) obtenidos de la curvas potenciométricas de curcumina con Ag(I).

| Par redox | $E^{\circ'}$ (mV) |
|--|-------------------|
| Ag[Curc] ₂ /Ag ⁰ | -130 |
| Ag[Curc]/Ag ⁰ | 86 |
| Ag ⁺ /Ag ⁰ | 365 |

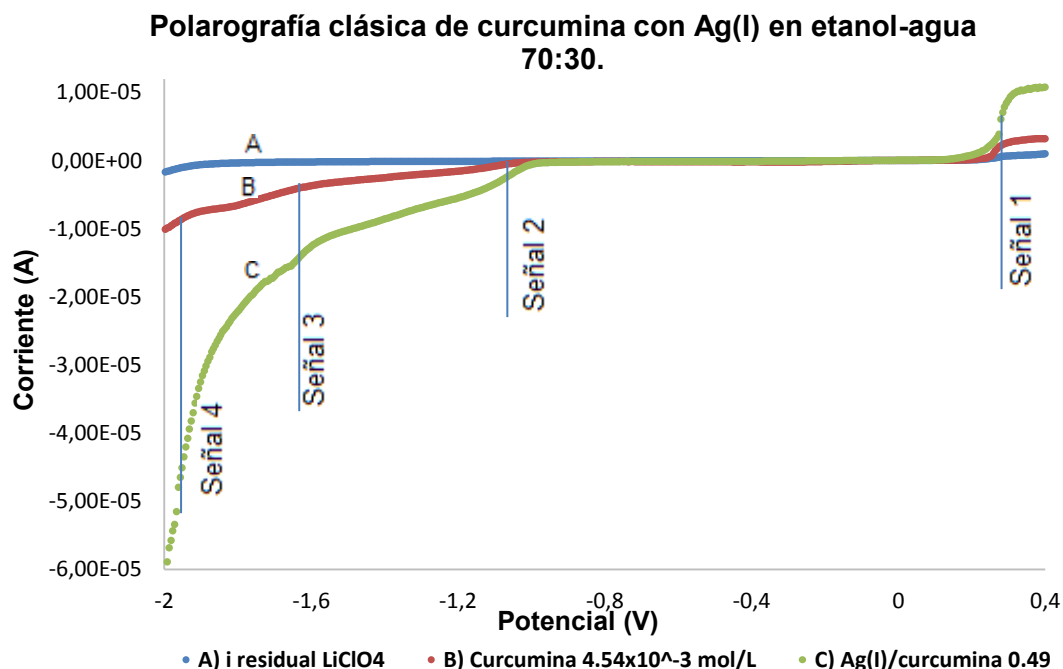
Y con estos valores las constantes calculadas son

$$\log K_{AgL_2} = \frac{(E^{\circ'}_{Ag^0/Ag^+} - E^{\circ'}_{Ag^0/AgL_2})}{0.059} = \frac{(0.365 - (-0.130))}{0.059} = 8.39$$

$$\log K_{AgL} = \frac{(E^{\circ'}_{Ag^0/Ag^+} - E^{\circ'}_{Ag^0/AgL})}{0.059} = \frac{(0.365 - 0.086)}{0.059} = 4.67$$

5.2.2 Estudio electroquímico de los equilibrios de complejación entre la curcumina y Ag(I).

Para realizar el estudio polarográfico de la complejación de la curcumina con Ag(I) se utilizó una celda polarográfica con 10 ml de disolución LiClO₄ 0.5 mol/L (electrolito soporte), la disolución de curcumina usada se preparó con 0.2181 g de polvo comercial de curcumina CN-8. De esta disolución de curcumina se realizaron adiciones consecutivas hasta alcanzar una concentración de 4.54×10^{-3} mol/L en la celda, después se realizaron adiciones de 20 μ L de una disolución de AgNO₃ 0.1063 mol/L; después de cada adición se realizaron barridos de potencial a 5 mV/s en el intervalo de 400 mV hasta -2100 mV. En la gráfica 32 se muestra una de esas curvas donde se marcan las señales observadas.



Gráfica 32.- Polarografía Clásica de curcumina CN-8 en concentración 4.54×10^{-3} mol/L con Ag(I) 2.20×10^{-3} mol/L en medio etanol-agua 70:30 con LiClO₄ 0.5 mol/L como electrolito soporte en el intervalo de barrido de 400 mV a -2000 mV.

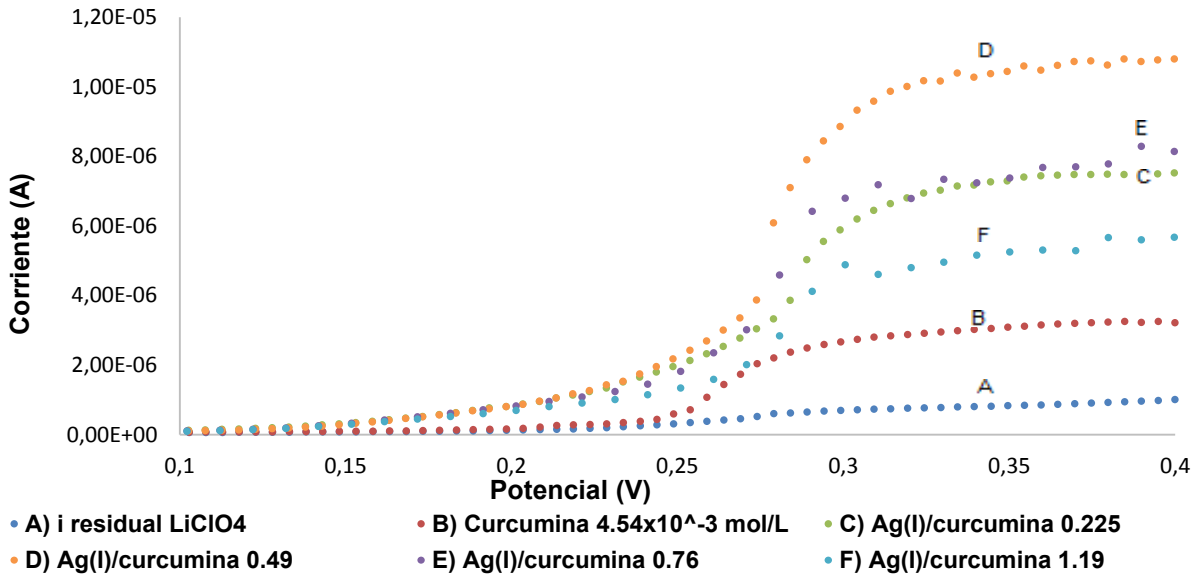
Tabla 21.- Señales redox de los equilibrios de complejación de curcumina con Ag(I) observadas en polarografía clásica.

| Señal | $E_{1/2}$ (mV) | Tipo | Observaciones |
|-------|----------------|-----------|--|
| 1 | 269.1 | Oxidación | Cercana a la barrera que probablemente se deba a la oxidación del Hg ⁰ en presencia de los curcuminatos de plata, específicamente el complejo AgL ₂ . |
| 2 | -1076.7 | Reducción | Señal intensa que se ve deformada por una gran corriente capacitiva; probablemente es una reducción con cinética lenta. Esta señal puede ser atribuida a la reducción de curcumina complejada. |
| 3 | -1628.3 | Reducción | Esta señal probablemente se deba a la reducción de la curcumina con una cinética lenta. |
| 4 | -1986.1 | Reducción | Señal intensa cerca de la barrera de reducción que se desplaza hasta traslaparse con la barrera. |

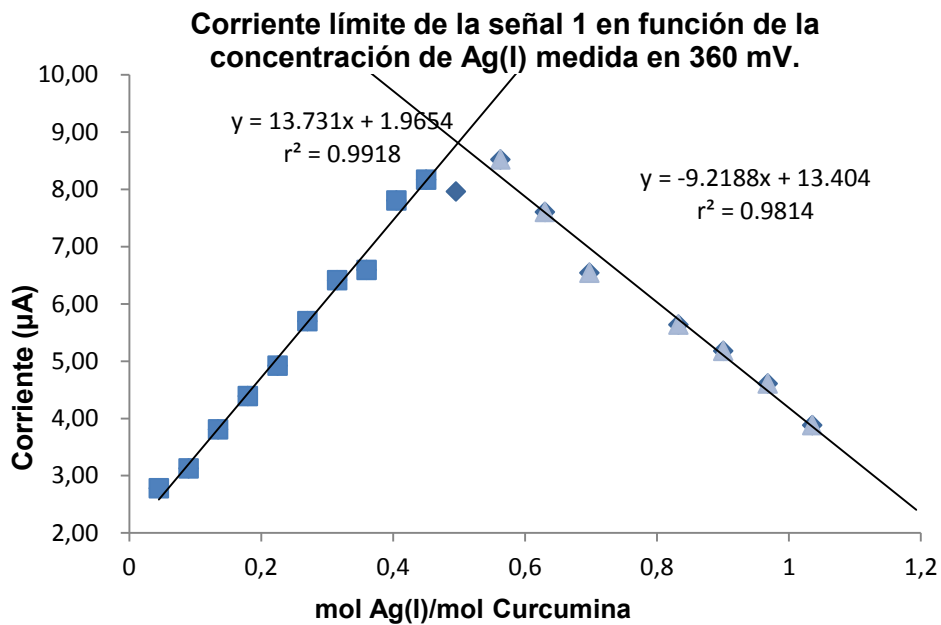
En la gráfica 33 se observa la onda correspondiente a la oxidación de curcumina libre y como se desplaza a potenciales más positivos al agregar Ag(I). En la gráfica 34 se

observa cómo la corriente límite de la señal 1 va en aumento hasta que el cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ es cercano a 0.5 y después la corriente disminuye a mayores proporciones de Ag(I) , por esta razón esta señal se puede atribuir al complejo ML_2 y por el cambio de pendiente se puede inferir la formación de otro complejo.

Polarografía clásica de curcumina CN-8 con distintas concentraciones de Ag(I) en medio etanol-agua 70:30.



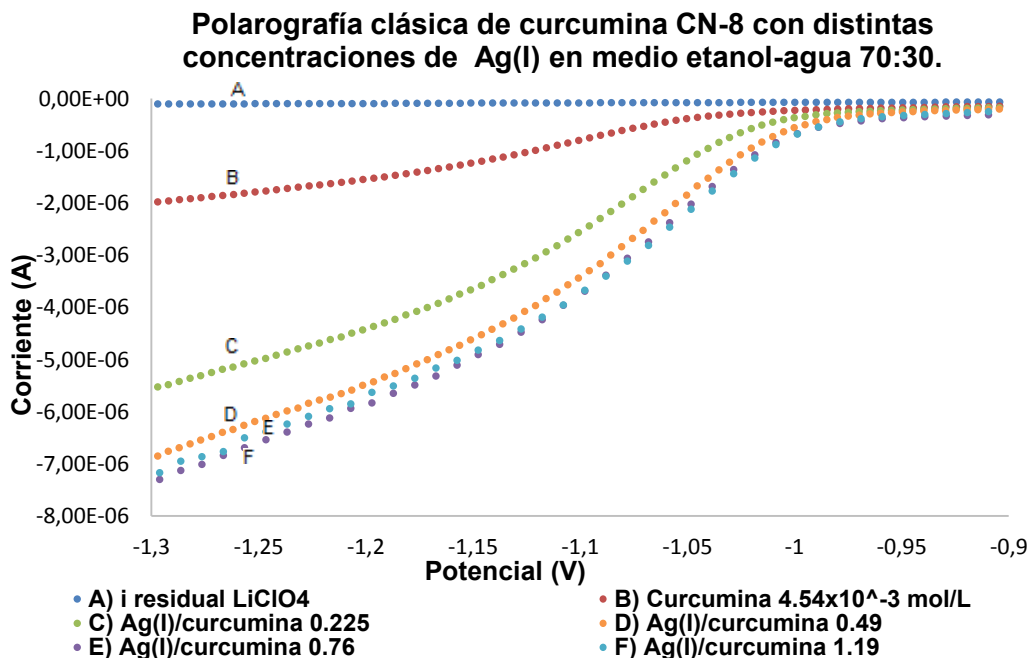
Gráfica 33.- Conjunto de polarogramas clásicos de curcumina CN-8 con distintas proporciones de $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ en medio etanol-agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de 100 mV a 400 mV.



Gráfica 34.- Corriente límite de la señal de oxidación 1 en función del cociente de concentraciones $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ medida en 360.0 mV, corregida por pureza.

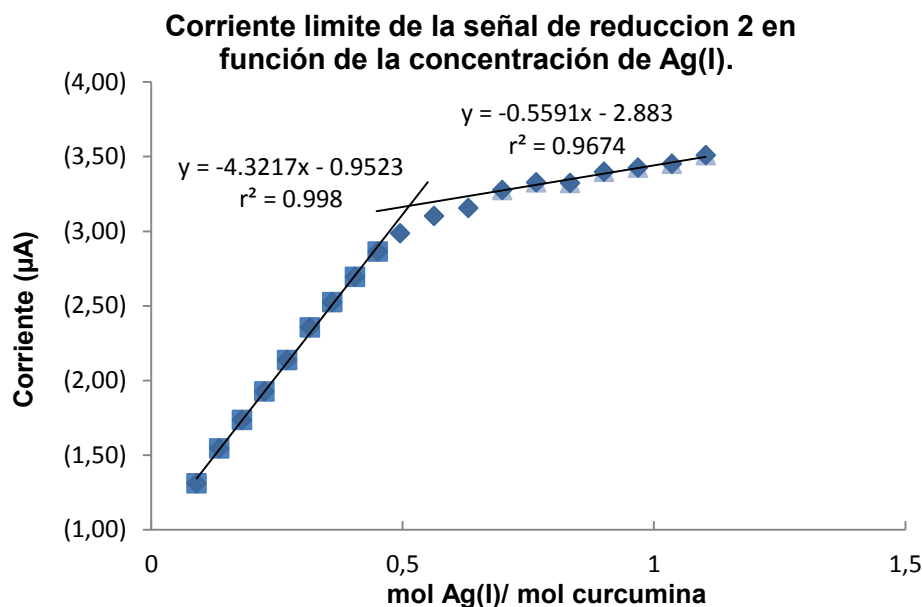
Al usar las regresiones lineales para calcular el punto de intersección se ve que estas se intersectan cuando el valor de cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ es 0.49 indicando la estequiometría ML_2 .

En la gráfica 35 se muestra la señal 2 que es una de las señales características de la curcumina con $E_{1/2} = -1076.7 \text{ mV}$ en presencia de Ag(I) . Al realizar las mediciones de corriente límite se ve cómo aumenta la corriente proporcionalmente con la concentración de Ag(I) en celda y el cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ es 0.51 el aumento de la corriente se estanca aumentando ligeramente con cada adición (gráfica).



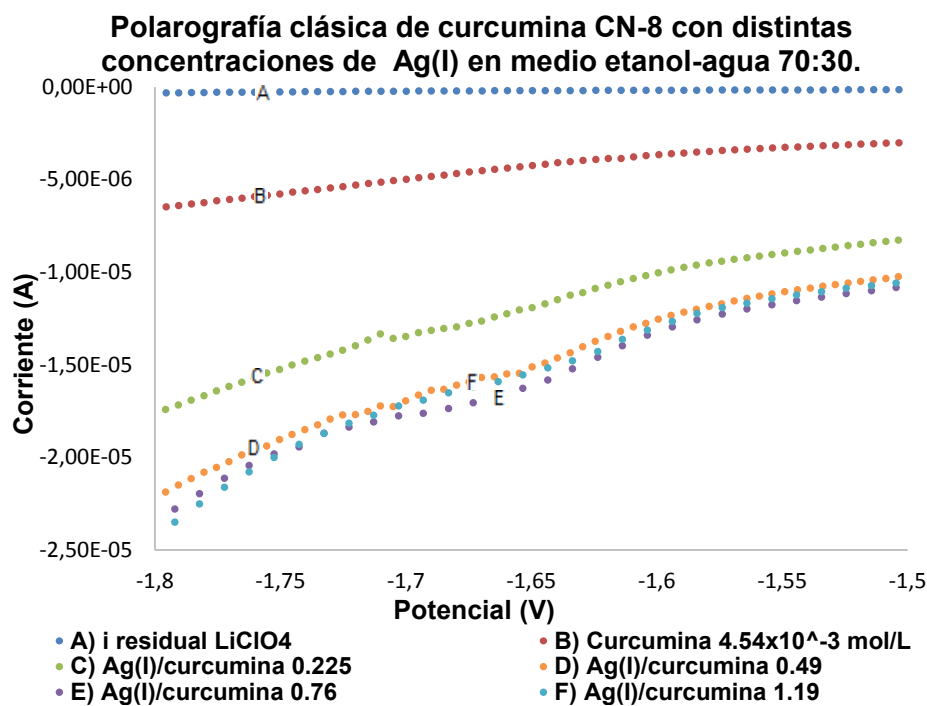
Gráfica 35.- Conjunto de polarogramas clásicos de curcumina CN-8 con distintas proporciones de $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ en medio etanol-agua 70:30 con LiClO_4 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de -900 mV a -1300 mV.

Al emplear las ecuaciones de regresión lineal de la gráfica 36, el punto de intersección calculado es 0.5131 confirmando de nuevo la estequiometría ML_2 .



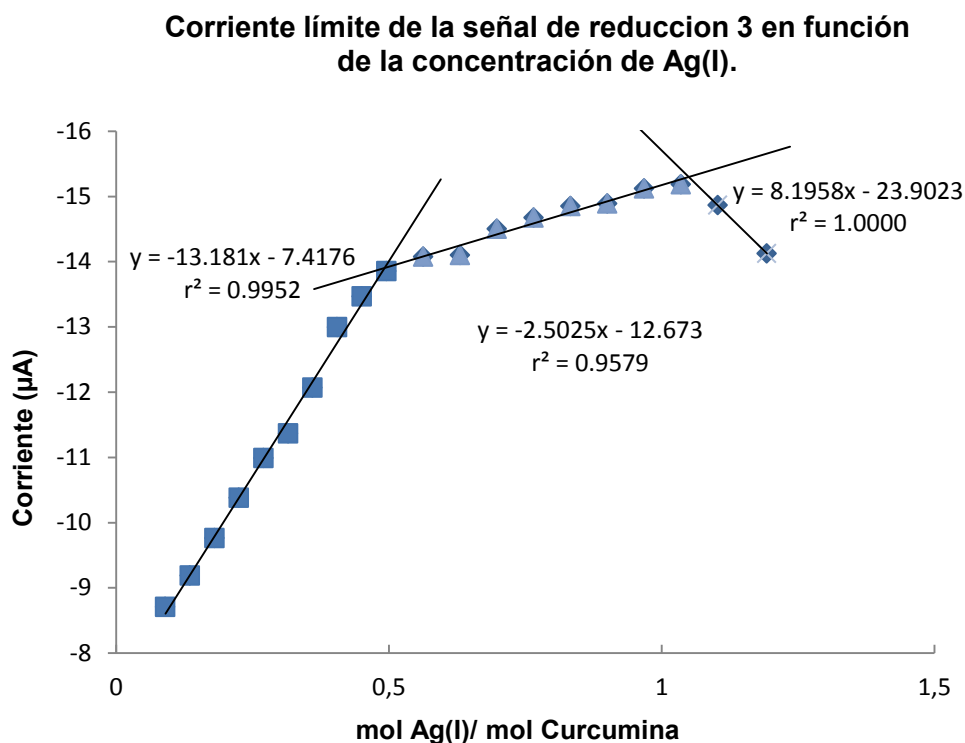
Gráfica 36.- Corriente límite de la señal de reducción 2 en función del cociente de concentraciones de Ag(I)/curcumina medida en -1200.0 mV, corregida por pureza.

La gráfica 37 muestra una señal de reducción en -1628.3 mV que tiene baja intensidad y es cercana a la señal 4 lo que provoca que se deforme un poco la meseta de corriente límite, pero la polarografía clásica nos da la suficiente resolución para que esta señal sea medible.



Gráfica 37.- Conjunto de polarogramas clásicos de curcumina CN-8 con distintas proporciones de Ag(I)/curcumina en medio etanol-agua 70:30 con LiClO₄ 0.5 mol/L como electrolito soporte, en el intervalo de barrido de -1500 mV a -1800 mV.

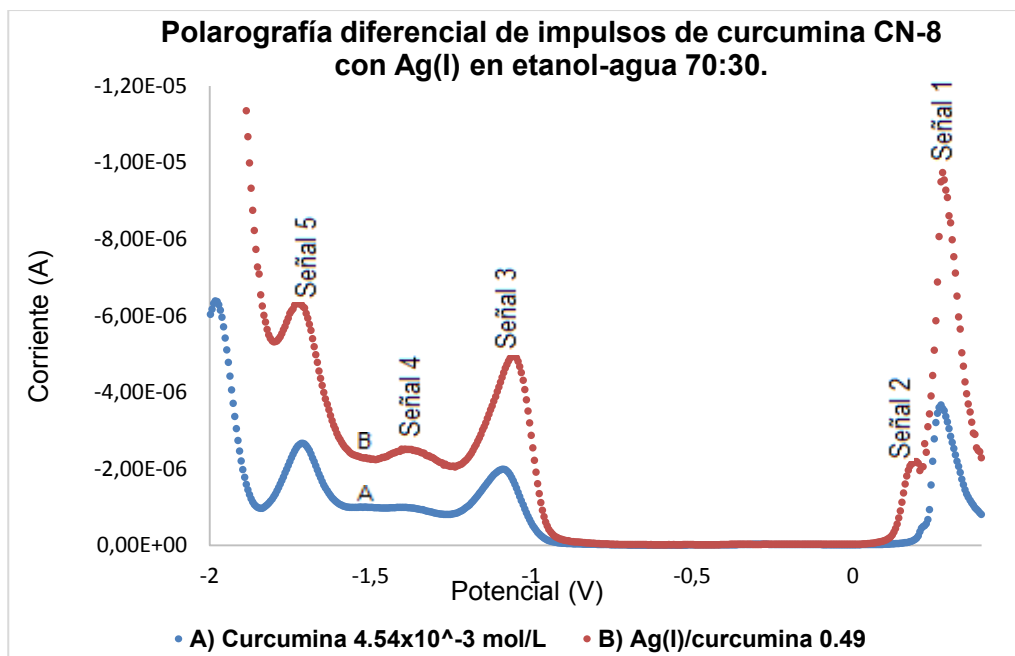
La gráfica 38 muestra la corriente límite de la señal 3 y sus 2 cambios de pendiente cuando el cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ es 0.49 y 1.04 que son los puntos de intersección de las rectas obtenidas por regresión lineal.



Gráfica 38.- Corriente límite de la señal de reducción 3 en función del cociente de concentraciones de $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ medida en -1700.0 mV, corregidas por pureza.

La señal 4 presenta un $E_{1/2} = -1972.7$ mV pero después de 2 adiciones se traslapa con la barrera de reducción, por esta razón no se realizaron las mediciones de corriente límite correspondientes.

La polarografía diferencial de impulsos mostró más señales, así como también una mejor resolución y definición en las tendencias de las señales ya descritas. A continuación la gráfica 39 muestra una de las curvas obtenidas donde se marcan las señales encontradas y en la tabla 22 se da un resumen de las mismas.

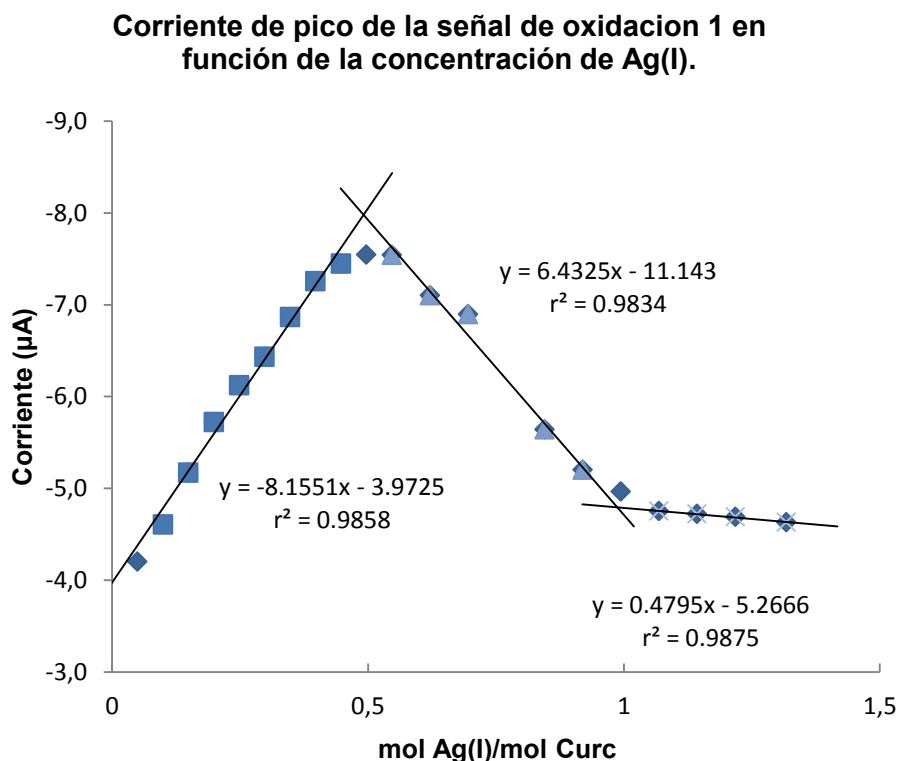


Gráfica 39.- Polarografía diferencial de impulsos de la curcumina CN-8 en concentración 4.54×10^{-3} mol/L con Ag(I) 2.2×10^{-3} mol/L en medio etanol-agua 70:30, en el intervalo de barrido de 400 a -2000 mV.

Tabla 22.- Señales redox de los equilibrios de complejación de curcumina con Ag(I) observadas en polarografía diferencial de impulsos.

| Señal | E_{pico} (mV) | Tipo | Observaciones |
|-------|------------------------|-----------|---|
| 1 | 280.0 | Oxidación | Señal intensa cercana a la barrera; probablemente se deba a la oxidación de Hg^0 en presencia de los curcuminatos de plata. |
| 2 | 170.0 | Oxidación | Señal débil que no se ve afectada por el aumento de concentración de Ag(I); probablemente corresponda a una adsorción. |
| 3 | -1060.0 | Reducción | Señal intensa que aumenta con la concentración de Ag(I) en celda. |
| 4 | -1360.0 | Reducción | Señal débil que aumenta con la concentración de Ag(I). |
| 5 | -1730.0 | Reducción | Señal intensa cerca de la barrera de reducción que puede atribuirse a la concentración de curcumina libre ya que disminuye con las adiciones de Ag(I). |
| 6 | -2007.1 | Reducción | Señal intensa que aumenta de intensidad y se recorre hacia la barrera de reducción con cada adición de Ag(I) hasta traslaparse; puede asociarse a la reducción de curcumina complejada. |

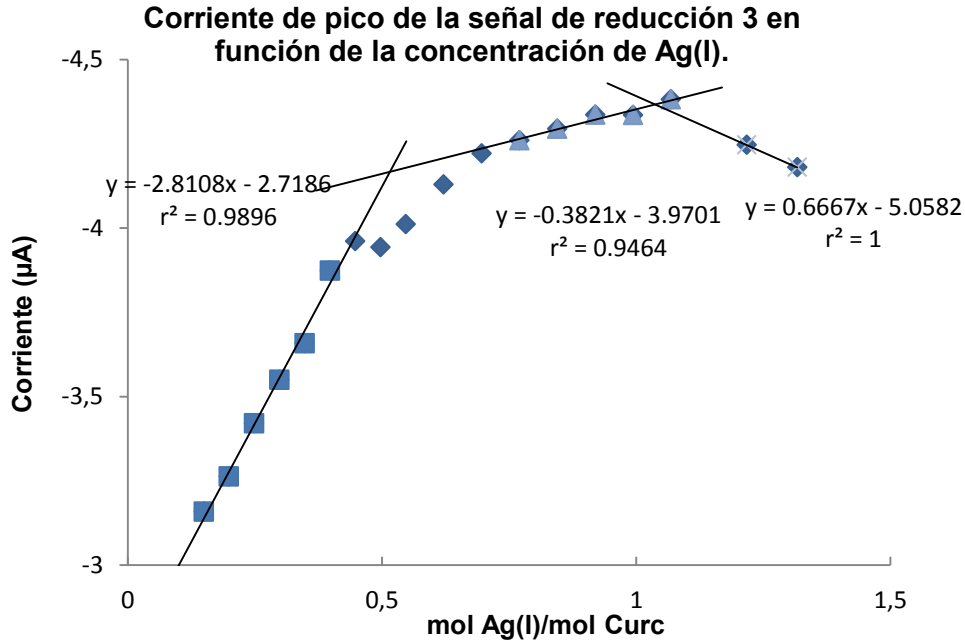
En la gráfica 40 se ve cómo la señal 1 muestra una tendencia similar a la observada en polarografía clásica, pero ahora se ven 2 cambios de pendiente, cuando el cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ es 0.49 y cuando es 0.98, determinados por las rectas obtenidas por regresión lineal. Por el comportamiento de esta señal, puede atribuirse al complejo ML_2 ; además también nos confirma la formación del complejo ML.



Gráfica 40.- Corriente de pico de la señal de oxidación 1 ($E_p=280.0$ mV) en función del cociente de concentraciones $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$, corregida por pureza.

La señal 2 aparece desde la primera adición de Ag(I) pero no presenta cambios al ir aumentando la concentración de plata, por esto es probable que se trate de una adsorción.

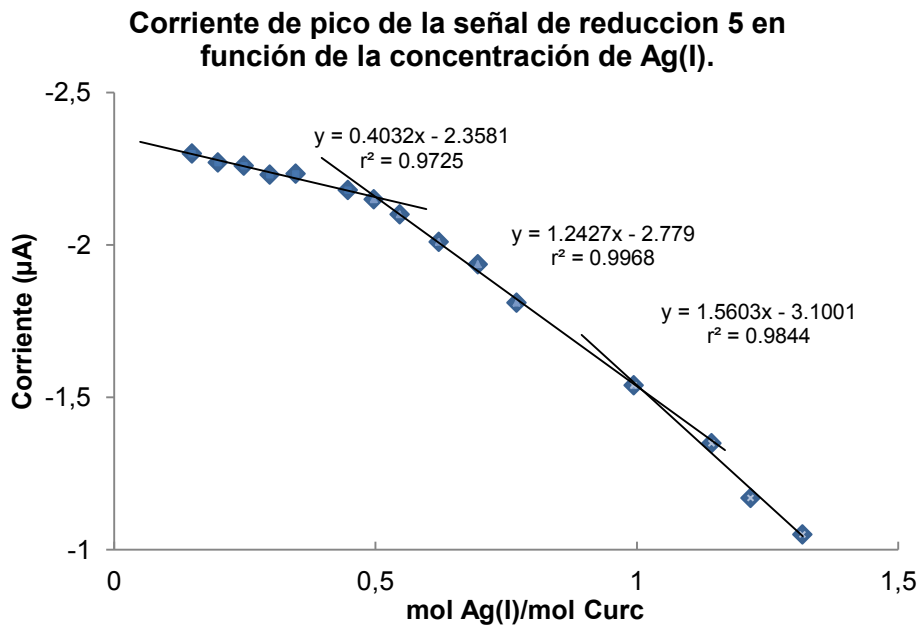
Se ve cómo la corriente de pico de la señal 3 (gráfica 41) va aumentando con la concentración de Ag(I) . Hay cambios de pendiente y por las intersecciones de las rectas obtenidas por regresión lineal cuando el cociente $\text{Ag(I)}/\text{curcumina}$ son 0.51 y 1.03 se confirma la formación de los complejos ML_2 y ML.



Gráfica 41.- Corriente de pico de la señal de reducción 3 con $E_p = -1060$ mV en función del cociente de concentraciones de Ag(I)/curcumina, corregida por pureza.

La señal 4 aumenta con la concentración de Ag(I), pero no hay cambios de pendiente notorios como para determinar las estequiometrías.

La señal 5 es una señal que puede atribuirse a la curcumina libre ya que disminuye con cada adición de Ag(I) (Gráfica 42).

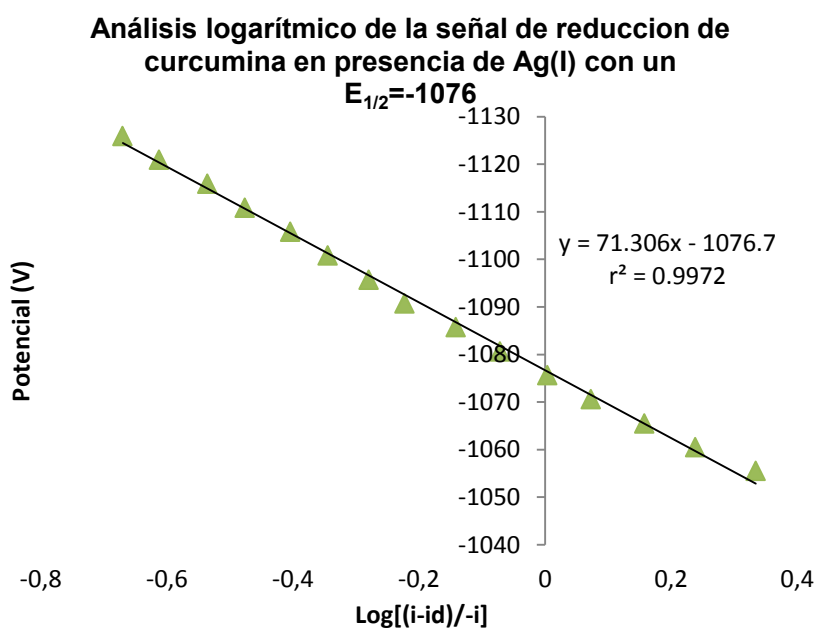


Gráfica 42.- Corriente de pico de la señal de reducción 5 con $E_p = -1730.0$ mV en función del cociente de concentraciones Ag(I)/curcumina, corregida por pureza.

A partir de las regresiones lineales obtenidas en estas gráficas se calculó, que la pureza del polvo comercial de curcumina CN-8 es de $90.06 \pm 0.50\%$, que coincide con la pureza determinada en las valoraciones con Cu(II).

5.2.3 Análisis logarítmico y gráfica de Tafel de los equilibrios de complejación entre la curcumina y Ag(I)

A continuación se muestran las gráficas del análisis logarítmico y de la ecuación de Tafel de una de estas señales.

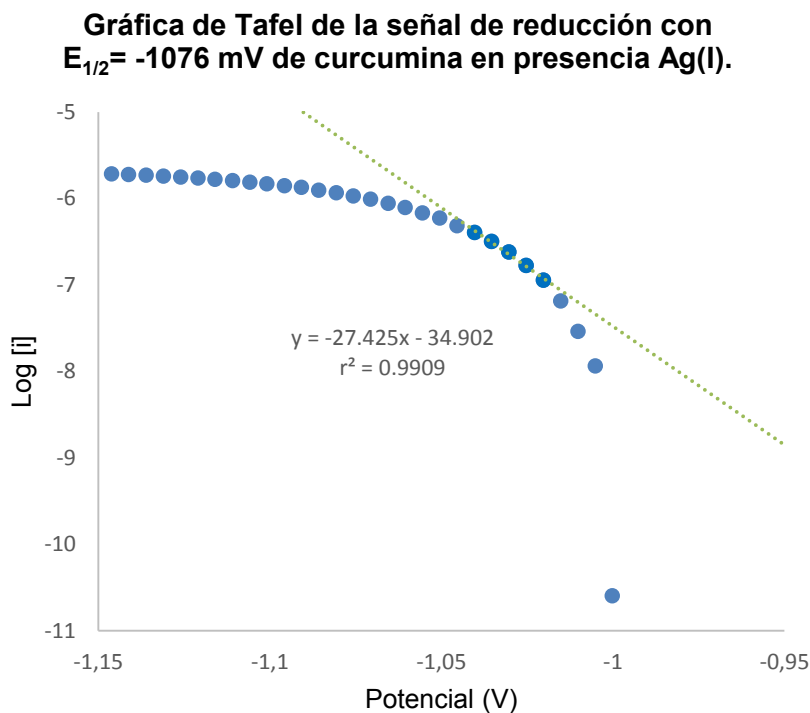


Gráfica 43.- Análisis logarítmico de la señal de reducción de curcumina CN-8 con Ag(I) con un $E_{1/2} = -1076$ mV.

Los parámetros determinados para esta señal son:

$$E = -1.076V - (0.0713) \log\left(\frac{i - i_{ox}}{-i}\right) \quad ; \quad r^2 = 0.9972$$

Esto significa que la reducción del sistema en este potencial, no tiene un comportamiento nernstiano, probablemente tenga una cinética lenta. Con este valor de pendiente lo único que podemos asumir es que este proceso involucra al menos un electrón.



Gráfica 44.- Gráfica de Tafel de la señal de reducción de la curcumina CN-8 con Ag(I) con un $E_{1/2} = -1076.7$ mV

Los parámetros calculados a partir de la gráfica de Tafel son:

Tabla 23.- Parametros de Tafel del curcuminato de Ag(I) ML₂ en -1076.7mV

| Parámetro | Valor |
|------------------|---------|
| E_{i0} (mV) | -1000.1 |
| α (n=1) | 0.3772 |
| $\log I_0$ | -7.48 |
| I_0 (μ A) | 0.033 |

Con estos datos podemos decir que esta señal de reducción de curcuminatos de Ag(I), en concentración 4.3×10^{-3} mol/L, posee un potencial de $i_0 E_{i0} = -1000.1$ mV y su i_0 es de 3.31×10^{-8} A. Los valores calculados de α a partir de la gráfica 44 nos muestran que es un proceso no reversible en él que hay fenómenos cinéticos. Por los datos del estudio logarítmico (gráfica 43) el proceso involucra un electrón.

5.2.4 Síntesis de los complejos de curcumina y Ag(I).

Con los datos de estequiometría y pureza de la curcumina determinadas, se realizaron cálculos para obtener aproximadamente 5.0 g de cada Curcuminato de Ag(I) (ML y ML₂) y de las síntesis se obtuvieron los siguientes rendimientos.

Tabla 24.- Rendimiento de la síntesis de Complejos Curcumina con Ag(I) usando polvo comercial de curcumina CN-8

| Producto | g esperados | g obtenidos | Rendimiento |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ag[Curc] ₂ | 5 | 4.7726 | 95% |
| Ag[Curc] | 5 | 4.817 | 96% |

Para asegurar la pureza de los complejos sintetizados los polvos obtenidos se lavaron con agua destilada fría, para eliminar el KNO₃ (que puede quedar ocluido en el precipitado) y puestos a secar en horno a 110°C por 1 día para evaporar el agua adsorbida. Los efluentes filtrados fueron concentrados y por cristalización de agua-etanol se recuperó KNO₃.

Tabla 25.- Purificación de los curcuminatos de Ag(I).

| Síntesis con CN-8 | Masa inicial (g) | Masa seca (g) | Agua (g) | KNO ₃ (g) | Pureza de síntesis |
|-------------------|------------------|---------------|----------|----------------------|--------------------|
| ML ₂ | 4.7726 | 4.5160 | 0.2410 | 0.0156 | 94.62% |
| ML | 4.8170 | 4.6539 | 0.1532 | 0.0099 | 96.61% |

5.2.5 Pruebas de solubilidad de los curcuminatos de Ag(I).








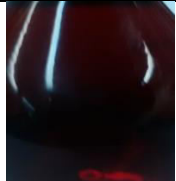

De los complejos obtenidos en la síntesis se tomaron 100 mg y se mezclaron 20.0 ml del disolvente elegido (agua, etanol y etanol-agua 70-30). Esta mezcla se puso en agitación constante durante 24 horas para asegurar que haya alcanzado el equilibrio de solubilidad; después, se filtró el sólido no disuelto y el filtrado se llevó al aforo de 25.0 ml. Los sólidos filtrados fueron puestos a secar a peso constante y se pesaron en balanza analítica para determinar por diferencia de peso la masa disuelta. A continuación se muestra una tabla con las solubilidades determinadas.

Tabla 26.- Solubilidad de la curcumina y los complejos curcumina-Ag(I) en distintos solventes a temperatura ambiente.

| Sustancia | Solubilidad (g/L) | | | |
|-----------------------|-------------------|--------|-------------------|--|
| | Agua | Etanol | Etanol-Agua 70:30 | Solubilidad en etanol-agua 70:30 (mol/L) |
| Curcumina | 0.8755 | 4.7650 | 3.1402 | 8.52×10^{-3} |
| Ag[Curc] ₂ | 0.6242 | 1.2202 | 2.0122 | 2.39×10^{-3} |
| Ag[Curc] | 1.0672 | 1.7441 | 2.9400 | 6.20×10^{-3} |

Así pues los curcuminatos de Ag(I) son menos solubles que los de Cu(II) excepto en agua.



Tabla 27.- Disoluciones saturadas de los complejos curcumina-Ag(I) en distintos solventes a temperatura ambiente.

| Compuesto | Disolución Agua | Disolución Etanol | Disolución Etanol-Agua (70:30) |
|----------------------------|---|---|---|
| Curcumina |  |  |  |
| Ag[curcumina] |  |  |  |
| Ag[curcumina] ₂ |  |  |  |

En la tabla 28 podemos ver un resumen general de los datos obtenidos para los complejos de curcumina y Ag(I). Las determinaciones de pureza realizadas a los polvos comerciales de curcumina TP-95 (potenciometría) y CN-8 (polarografía) dan resultados similares con los obtenidos en las pruebas con Cu(II), lo que muestra que la cuantificación de la curcumina es posible tanto con Ag⁺ como con Cu²⁺; sin embargo, los errores calculados son grandes, por lo cual se debe optimizar la valoración potenciométrica para mejorar la precisión. Los complejos de Ag(I) muestran una

solubilidad en agua muy similar a la curcumina, también son más solubles que los complejos de Cu(II) por lo que se puede tener soluciones acuosas de estos, pero en medio etanol-agua y etanol muestran menos solubilidad que la los complejos de Cu(II) y la curcumina. Los polvos obtenidos también arrastran KNO_3 por lo cual fue necesario lavar los productos obtenidos con agua destilada fría. Los logaritmos de las constantes de formación obtenidas son mayores a 4 por lo que se puede esperar que sean muy estables lo cual se demuestra en los rendimientos de síntesis obtenidos.

Tabla 28.- resultados generales del estudio de los curcuminatos de Ag(I).

| | TP 95 (potenciometría) | CN-8 (polarografía) |
|---|--|---|
| Pureza polvo comercial | 83.22±1.12% | 90.06±0.47% |
| | Complejo | |
| | AgL2 | AgL |
| Log K _{formacion global} color | 8.39 | 4.67 |
| |  |  |
| Solubilidad de los curcuminatos de Ag(I). | | |
| agua | 0.6242 | 1.0672 |
| etanol | 1.2202 | 1.7441 |
| etanol-agua 70-30 | 2.0122 | 2.9400 |
| Pureza de síntesis de los curcuminatos de Ag(I). | | |
| CN-8 | 94.6% | 96.6% |
| Rendimiento de síntesis de los curcuminatos de Ag(I) corregido por pureza. | | |
| CN-8 | 90.3% | 93.1% |

6. CONCLUSIONES:

La curcumina es un producto natural que se usa ampliamente tanto en alimentos como colorante y especia o en suplementos alimenticios por su acción antioxidante; su cuantificación en cualquier fuente de curcumina (rizomas de cúrcuma o concentrados en polvo) es de gran importancia.

En este trabajo se aprovecharon sus propiedades redox, así como su carácter de ligante para desarrollar métodos de cuantificación directa (curvas de adición patrón) o indirecta (complejometría monitoreada por polarografía o potenciometría) con sales de Cu(II) y Ag(I) con resultados comparables que permitieron determinar parámetros fisicoquímicos de los complejos formados (potenciales normales condicionales de cada especie y constantes condicionales de disociación), así como la síntesis y purificación a nivel de gramos de los complejos, que muestran nuevos colores y que invariablemente son más estables que el colorante puro, dándole un valor agregado a la curcumina.

La síntesis de los complejos de curcumina (curcuminatos) con Cu(II) y Ag(I) muestra un buen rendimiento (entre 60% y 90%) y su purificación es sencilla; esta síntesis muestra una pureza de síntesis bastante alta (>90%). Uno de los subproductos es KNO_3 , que puede usarse en otras pruebas, es recuperable por recristalización y de los efluentes residuales se puede destilar el etanol, que puede ser usado para otras síntesis, lo que reduce en gran medida los residuos generados y los costos. Sin embargo, es necesario estudiar la forma de mejorar el rendimiento y la pureza.

Estos resultados abren la puerta al estudio de otros complejos de curcumina con cationes de metales no tóxicos que pueden ser de interés comercial.

BIBLIOGRAFIA:

[1] Bechtold T., Mussak R. **Handbook of Natural Colorants**. Wiley & Sons, West Sussex, United Kingdom (2009) pp 1.

[2] William H. J., Kolb K. D. **Química para el nuevo milenio**. Pearson Education, New jersey, EUA (1999) pp450-454.

[3] **What do we do-History**. FDA U.S. Food and Drug Administration. En línea Consultada en Octubre 2015: <http://www.fda.gov/AboutFDA/WhatWeDo/History/default.htm>

[4] **Reglamento de aditivos para alimentos**. Archivo web Diario Oficial de la Federación 15 febrero de 1958. En línea Consultada en noviembre 2014: http://www.dof.gob.mx/nota_to_imagen_fs.php?codnota=4520290&fecha=15/02/1958&cod_diario=192593

[5] Goethe J.W.V., traducción Eastlake C.L.; **Theory of Colors** Willyam Clowes & Sons, London, England. (1941)

[6] Marmion D.; **Handbook of U.S. colorants**. Wiley & Sons, New York, EUA. (1991). pp 3-42.

[7] **Tintorería y Lavandería El mundo de la tintorería y lavandería al día**. En línea Consultada en abril 2015: <http://www.tintoreriaylavanderia.com/tintoreria/historia-de-la-tintoreria.html>

[8] Sing de Ugaz O. L. **Colorantes naturales**. Fondo editorial Pontificia Universidad Católica del Perú, Perú (1997). pp 1-15.

[9] **Government of India Department of Agriculture & Cooperation Ministry of Agriculture & Farmers Welfare.** En línea consultada en Noviembre 2015: <http://agricoop.nic.in/Trade/Statistics.html>

[10] **Perfil del mercado de Cúrcuma 2012.** En línea consultada Agosto 2015: http://www.cei.org.ni/images/file/mercado_%20curcuma_%20canales%20_comercializacion.pdf

[11] Ravindran P.N., Babu K.N., Sivaraman K. **Turmeric the Genus Cúrcuma.** Editorial CRC, Boca Raton Florida EUA (2007) pp2-12, 257- 360

[12] Prabhakaran Nair K.P. **La agronomía y economía del jengibre y la cúrcuma. Los cultivos de especias medicinales invaluable.** Elsevier internacional (2013). pp 1-5, 47, 52-56

[13] Prance G., Nesbitt M. **The cultural history of plants.** Editorial Routledge, New York EUA. (2005) pp 228, 310-311.

[14] Barrero M.M., Carreño R. J. **Evaluación histoquímica de los rizomas de cúrcuma cultivada en Venezuela.** Revista Agronomía Tropical No 49, volumen 3 (1999). pp 349-359.

[15] Barrero M.M., Carreño R. J. **Evaluación de los pigmentos de cúrcuma cultivada en Venezuela.** Revista Agronomía Tropical No 49, volumen 4 (1999). pp 491-504.

[16] Documento Web INEGI **Cultivos anuales de los Estados Unidos Mexicanos. VIII Censo Agrícola, Ganadero y Forestal, Censo Agropecuario 2007.** En línea consultado en Diciembre 2015.

[17] Skoog D. H. **Principios del Análisis Instrumental**. Cengage Learning Editorial 6ª edición México (2008). pp 716-753.

[18] Bard, Allen j. **Electrochemical Methods. Fundamentals and applications**. Wiley & Sons, 2ª edición Estados unidos (2001). pp 100-105.

[19] Guerash S.U. **Estudio electroquímico de la purpurina**. Tesis de licenciatura. Facultad de Química Universidad Nacional Autónoma de México (2014)

[20] Borja U.A. **Estudio electroquímico de la curcumina presente en los rizomas de cúrcuma longa**. Tesis de licenciatura Universidad del Atlántico. Facultad de Ciencias Básicas. Colombia (2013).