

## Reducción de metales con extractos vegetales: una alternativa en la recuperación de metales

Meléndez Balbuena Lidia\*, Torres Mentado Dulce María, Castro Lino Alejandra, López Olivares Guadalupe, Soto López Ismael, Padilla Velasco Ana Lilia.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ciencias Químicas. Av. San Claudio y 18 Sur, Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

\*Autor para correspondencia: [lmbalbuena@hotmail.com](mailto:lmbalbuena@hotmail.com)

### Recibido:

11/mayo/2018

### Aceptado:

09/octubre/2018

### Palabras clave:

Extracto, reductor, metales

### Keywords:

Extract, reducer, metals

### RESUMEN

Como resultado de diferentes actividades humanas, muchos metales acaban disueltos en las aguas, cuando sus concentraciones son más elevadas de lo normal y producen efectos nocivos pasan a ser considerados contaminantes. De esta manera, es primordial su eliminación, o al menos, una disminución de su impacto. En este trabajo se reportan los resultados obtenidos de la reducción de metales, cobre, plata y zinc, utilizando los extractos vegetales de la Hoja de rosa, Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*). Se comprobó el poder reductor de los extractos a través de la formación de nanopartículas de plata y cobre, monitorización mediante el uso de espectros UV-Vis. Se logró recuperar la plata en forma de sólido limpio y brillante con buenos rendimientos. Se realizó la identificación cualitativa de la presencia de flavonoides, ácidos fenólicos los cuales son metabolitos secundarios de muchas plantas, y juegan un papel fundamental su la actividad antioxidante.

### ABSTRACT

As a result of different human activities, many metals end up dissolved in the waters, when their concentrations are higher than normal and produce harmful effects become pollutants. In this way, it is essential to eliminate them, or at least to reduce their impact. In this work the results obtained from the reduction of metals, copper, silver and zinc are reported, using the vegetal extracts of the Rose Leaf, Hierbabuena (*Mentha piperita*) and Ruda (*Ruta graveolens*). The reducing power of the extracts was checked through the formation of silver and copper nanoparticles, monitoring by the use of UV-Vis spectra. It was possible to recover the silver in the form of clean and bright solid with good yields. Qualitative identification was made of the presence of flavonoids, phenolic acids which are secondary metabolites of many plants, and their antioxidant activity plays a fundamental role.

## Introducción

Como resultado de diferentes actividades humanas, muchos metales acaban disueltos en las aguas. Cuando sus concentraciones son más elevadas de lo normal y producen efectos nocivos en la flora, fauna y el ambiente cercano, pasan a ser considerados contaminantes. De esta manera, es primordial su eliminación, o al menos, una disminución de su impacto. (Nava y Mendez, 2016). Las técnicas usuales para la limpieza de estas aguas contaminadas son las técnicas químicas, el problema de estas técnicas es, o bien su elevado costo, o bien la dificultad en la recuperación de los metales para fines útiles. Así, la búsqueda de estos nuevos usos que puedan darse a estos metales ha motivado la elaboración de este trabajo. Los científicos han implementado uso de plantas en vez de químicos tóxicos, que son capaces de reducir cationes en una disolución de sal metálica (García, 2001), por lo que en los últimos años se ha incrementado el interés en la búsqueda de antioxidantes naturales, generalmente constituidos por mezclas de compuestos con elevada diversidad molecular y funcionalidad biológica, obtenidas de extractos vegetales, entre los que se encuentran los antioxidantes como los flavonoides, taninos y compuestos fenólicos, los cuales son metabolitos secundarios de muchas plantas, y juegan un papel fundamental su la actividad antioxidante. Extractos vegetales que contienen antioxidantes, entre los cuales los más importantes son los *compuestos polifenólicos* (Marakarov, 2014) y los *flavonoides*, compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox. Una evidencia de su poder reductor es la síntesis de nanopartículas metálicas, poder que va a depender de los componentes que contenga la planta (Mittal et al., 2013).

En este trabajo se estudiaron tres extractos acuosos de las plantas: *Hoja de Rosa*, Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*), se identificó con técnicas cualitativas la presencia de en los tres extractos presencia de flavonoides, ácidos fenólicos y taninos, sustancias con propiedades antioxidantes. Se realizaron estudios cualitativos del poder reductor de los extractos acuosos de los vegetales: para lo que se utilizó sales metálicas de plata, cobre y zinc. Se comprobó su poder reductor a través de la formación de nanopartículas de plata, cobre y zinc monitorización mediante el uso de espectros UV-Vis, identificando su presencia por la aparición de plasmones de superficie localizados, característicos, de nanopartículas metálicas, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie (Cruz, 2012). Así como también se logró recuperar la plata en forma de sólido limpio y brillante

con buenos rendimientos. La elección de estos extractos viene motivada por su alta disponibilidad y su bajo costo, no sólo evita utilizar agentes reductores químicos en muchos casos caros y tóxicos, sino que también resulta en un método más económico y ecológico.

## Metodología

Para el estudio del poder reductor de los extractos vegetales se utilizó: *Hoja de Rosa*, Hierbabuena (*Mentha piperita*) y Ruda (*Ruta graveolens*), fueron preparados utilizando agua como solvente ya que los solventes polares son los más empleados para el caso de la extracción de los polifenoles de las plantas (Naczka, et al., 2011).

Los metales estudiados a partir de reactivos analíticos fueron el cobre, plata Zn. Las sales de metales que se utilizaron para su reducción fueron: sulfato de cobre (II), nitrato de plata y nitrato de zinc, diaminplata (I) y el complejo de cobre con un agente quelante etilendiamina.

## Preparación de los extractos

Las plantas utilizadas fueron previamente lavadas, desecadas y triturada. Los extractos vegetales fueron preparados utilizando 1.0 g de cada una de ellas en 100 ml de agua destilada en ebullición, hasta obtener un volumen de 70 ml, esta infusión se filtra y se deja enfriar. Se utilizó agua porque tiene una elevada capacidad de extracción de polifenoles y no presenta toxicidad (Naczka, et al., 2006). Los extractos se almacenaron a 4°C. La figura 1, muestra las fotografías de los extractos vegetales utilizados.

## Identificación de polifenoles

La identificación de compuestos fenólicos, flavonoides y taninos, se llevó a cabo a través de los ensayos cualitativos: Shinoda para Flavonoides (Una coloración rosada, roja, violeta o naranja indican una prueba positiva), ensayo del  $\text{FeCl}_3$  para compuestos fenólicos (un color verde, azul o negro la prueba se considera positiva) y el ensayo de la gelatina-sal para taninos (precipitado verde, azul o negro la prueba se considera positiva).

## Ensayo para compuestos fenólicos: ensayo del $\text{FeCl}_3$

Para la identificación de fenoles se utilizó el ensayo de  $\text{FeCl}_3$ . La figura 1, muestra la fotografía de la identificación de ácidos fenólicos contenidos en los extractos, apreciándose un color verde amarillento característico su presencia (Ignat, 2011).



**Figura 1.** Resultados de la prueba de ácidos fenólicos (verde-amarillento).

Los fenoles dan prueba positiva en presencia de una solución de cloruro férrico al tomar el color verde.

#### **Ensayo para Flavonoides: ensayo de Shinoda**

En la identificación de la presencia de flavonoides se utilizó la prueba “ensayo de Shinoa”, prueba que se considera positiva para flavonoides si presenta una coloración rosada, roja, violeta o naranja. Como se puede apreciar en la figura 2, los extractos vegetales utilizados presentan color naranja (Martínez, 2014).



**Figura 2.** Resultados de la prueba de flavonoides.

#### **Ensayo para taninos: ensayo de la gelatina-sal**

Para la identificación cualitativa de los taninos presentes en los extractos se utilizó la prueba de “ensayo de la gelatina-sal”, prueba que se considera positiva para taninos si se forma un precipitado. En el caso de los extractos utilizados en este trabajo la prueba fue positiva en todos los dos casos, mostrando el precipitado, prueba

de la presencia de taninos. En la figura 3 se aprecia el precipitado formado. (Miranda, 2012).



**Figura 3.** Resultados de la prueba de taninos (ensayo gelatina-sal).

#### **Reducción de los iones de plata, cobre y zinc**

Para la reducción de los metales plata, cobre y zinc, se procedió de la siguiente manera:

##### **Reducción de la plata**

- A 10 ml de nitrato de plata 0.001M se adiciono 30 ml de cada uno de los extractos acuosos preparados anteriormente con la finalidad de obtener la formación de nanopartículas de plata.
- En una segunda reacción a 1 ml del compuesto de coordinación diaminplata(I) le fue adicionado 1ml de cada uno de los extractos acuosos, y se dejó reaccionar por 10 min.

##### **Reducción del cobre**

A 10 ml de sulfato de cobre 0.001M se adiciona 0.2 ml de etilendiamina al 10%, para la formación del compuesto de bis(etilendiamincobre(II)), al cual se le adiciona 30 ml de extracto, con agitación constante a temperatura ambiente, se dejó reaccionar por 10 minutos.

##### **Reducción del zinc**

A 10 ml de sulfato de zinc 0.001M se adiciono 30 ml de cada uno de los extractos, con agitación continua durante 5 minutos a temperatura ambiente.

En la tabla 1 se resume la cantidad de los reactivos y extractos utilizados.

## Resultados y discusión

De las reacciones químicas propuestas con extractos y los iones metálicos de plata, cobre y zinc se obtuvieron en todos los casos, disoluciones coloridas con propiedades coloidales características de nanopartículas metálicas. La figura 4 muestra las coloraciones de cada una de ellas para el caso de del extracto de hierbabuena, que en el caso de la plata tienen un color amarillento, las del cobre un color ámbar y las de zinc violetas.



**Figura 4.** Disoluciones de nanopartículas obtenidas con el extracto de hierbabuena. a) Cobre, b) Zinc y Plata.

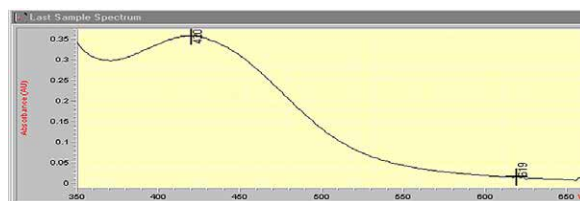
Las soluciones obtenidas, fueron caracterizadas por la técnica espectroscópica UV, con la finalidad de detectar la posible aparición del plasmon poniendo en evidencia la formación de nanopartículas metálicas como resultado de la reducción de los metales originada por la presencia de los extractos que realizan el papel de agentes reductores. En la tabla 1 se resumen las longitudes de onda en la que aparece la banda de absorbancia al hacer reaccionar las sales metálicas con los diferentes extractos estudiados en este trabajo.

**Tabla 1.** Longitudes de onda observadas en los espectros de UV-vis.

Sales metálicas + Extracto	Longitud de onda (nm)
AgNO <sub>3</sub> + Hierbabuena	430
AgNO <sub>3</sub> + Hoja de rosa	424
AgNO <sub>3</sub> + Ruda	450
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina+ Hierbabuena	378
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina + Hoja de rosa	231
Nitrato de Cobre (II) +etilendiamina + Ruda	335, 354
Acetato de zinc + Hierbabuena	290, 329
Acetato de zinc + Hoja de rosa	-
Acetato de zinc + Ruda	-

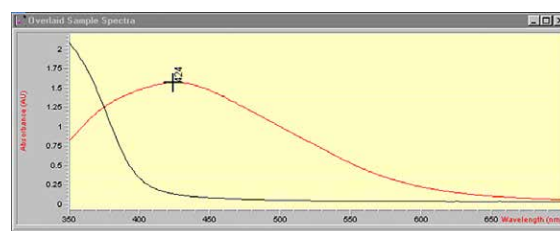
Técnica que ha probado ser muy útil para el análisis rápido de las soluciones coloidales de las Nps. Se muestran algunos espectros UV-vis de la evidencia de la formación de nanopartículas metálicas.

La figura 5. Muestra el espectro UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hierbabuena y los iones plata, se observa una banda entre 400-450 nm, confirmándose la obtención de las nanopartículas de plata, prueba que confirma el poder reductor del extracto de hierbabuena (Monge, 2009).



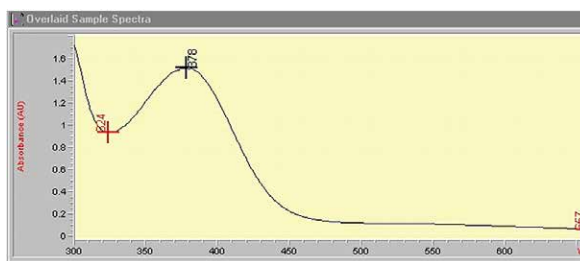
**Figura 5.** UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hierbabuena y los iones plata.

Y la figura 6, de espectro UV-Vis realizado con la solución obtenida con el extracto de hoja de rosa y la solución acuosa 0.001 M de nitrato de plata, se muestra una banda a 424 nm, confirmándose la obtención de las nanopartículas de plata, prueba que confirma el poder reductor del extracto de la hoja de rosa (Monge,2009).



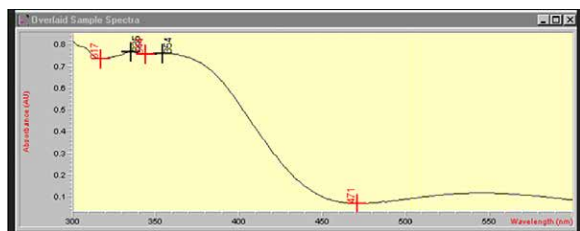
**Figura 6.** UV-Vis de las nanopartículas de plata obtenidas con el extracto de hoja de rosa.

La figura 7. Muestra el espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de hierbabuena. Se observa una banda a una longitud de onda de 378 nm, banda que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas.



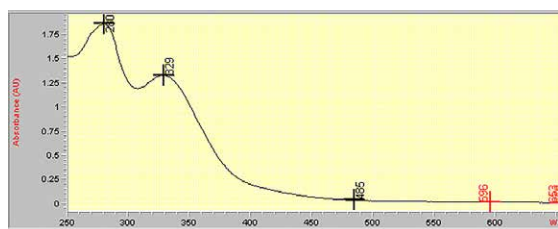
**Figura 7.** UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de hierbabuena.

Y la figura 8, el espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de Ruda. Se observa dos bandas muy próximas a las longitudes de onda de 325 nm y 354 nm, banda que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas.



**Figura 8.** espectro UV-Vis de la reacción del nitrato de cobre (II), etilendiamina y extracto de Ruda.

Por último, en la figura 9, aparece el espectro UV-Vis de la disolución de la sal de Zinc con el extracto de hierbabuena. Se observa dos bandas a una longitud de onda de 329 nm y 280 nm, bandas que se encuentra dentro del rango del tamaño de nanopartículas metálicas, poniendo en evidencia la probable reducción de los iones  $Zn^{++}$  a  $Zn^0$  metálico.

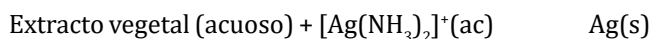


**Figura 9.** UV-Vis de las nanopartículas de Zn obtenidas con el extracto de hierbabuena.

Los extractos contienen compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox, Los bajos potenciales redox de estos antioxidantes hacen termodinámicamente favorable la reducción de algunos metales (Han, 2014).

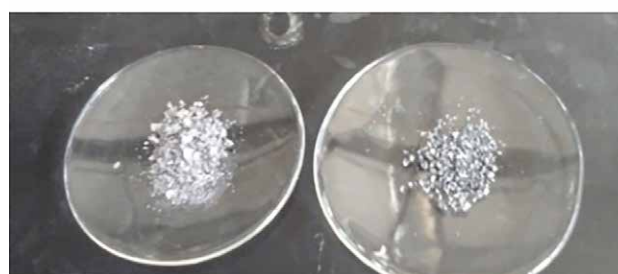
**La reacción de los extractos con el compuesto diamminplata(I)**

Al diamminplata(I) preparado, se adicionó los extractos vegetales preparados previamente en solución acuosa. El  $[Ag(NH_3)_2]^+$  es un oxidante muy débil con un potencial de oxidación (0.376 V), que reacciona con los componentes de los extractos vegetales, tanto en solución acuosa, originando que los iones plata se reduzcan a plata metálica depositándose en el fondo del recipiente. El esquema 1. muestra las reacciones químicas que se llevan a cabo. (Skoog, 2010)



**Esquema 1.** Ecuación de la reducción de la plata por el extracto.

En ambos casos, con extractos de epazote y el de la hierbabuena en solución acuosa se observa que la plata aparece en la solución en forma de un sólido con apariencia plateada, como resultado de la reducción de la plata de  $Ag^{1+}$  a  $Ag^0(s)$ , obteniéndose la plata en forma de hojuelas de plata. La figura 10, muestra la apariencia de la plata obtenida.



**Figura 10.** Plata metálica obtenida de la reducción de la plata con los extractos de Ruda y hierbabuena y hoja de rosa.

En el caso del cobre y zinc no hubo evidencias de una precipitación en forma metálica como en el caso de la plata, por lo que se puede deducir que juega un papel importante el potencial de reducción de cada uno de los metales.

Mientras mayor sea el valor positivo de este potencial redox más fácil ocurre la biotransformación, es decir, habrá un mayor porcentaje de recuperación del elemento en su forma metálica.

A valores mayores a 0 Voltios (V) (potencial electroquímico relativo a un electrodo estándar de hidrógeno) incluye la plata (0.799 V) y el cobre (0.337 V). Es decir, mientras mayor sea el valor positivo de este potencial redox más fácil ocurre la biotransformación, y habrá un mayor porcentaje de recuperación del elemento ya sea en forma de nanopartícula o en forma de un sólido metálico que tiende a precipitarse, en el caso de Zinc (-0.76 V), que tienen potencial redox menor a 0 V para la



transformación de su forma iónica común a la forma con valencia cero no parecen ser susceptible (Kuppusamy et al., 2016).

## Conclusiones

Las pruebas cualitativas de la presencia de flavonoides, ácidos fenólicos y taninos, en los tres extractos resultaron positivas.

Los espectros de UV-Vis ponen en evidencia el poder reductor de los extractos vegetales de Hierbabuena, Hoja de rosa y Ruda. El plasmon superficial que aparece entre 400 nm y 600 nm, es evidencia de la formación de nanopartículas metálicas debido a la ganancia de electrones.

Se pone de manifiesto que sintetizar nanopartículas metálicas a partir de este método es posible reducir los costos de manufactura y el impacto negativo al medio ambiente debido a que el agente reductor usado es de carácter natural.

De la reacción del diamino plata(I) con los tres extractos se logró reducir a la plata y obtenerla en forma de hojuelas.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que es viable utilizar extractos vegetales para la reducción de metales y de esta forma recuperar metales en forma metálica.

Es importante mencionar que es importante realizar más estudios a las nanopartículas obtenidas, con otras espectroscopias que nos ayuden corroborar la reducción de los metales con los extractos vegetales.

Finalmente consideramos que la reducción de metales con extractos vegetales es una alternativa viable para recuperar metales disminuyendo la contaminación.

## Referencias

Cruz D A, Rodríguez M, López J, Herrera V. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 3(2), 67-78.

Han R. M., Zhang, J.P., Skibsted, L. H. (2012). Reaction Dynamics of Flavonoids and Carotenoids as Antioxidants. *Molecules*, 17: 2140-2160.

Ignat I., Volf, I., Popa V.I. (2011). A critical review of methods for characterization of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chem.*, 126, 1821-1835.

Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Anales de Química*, 105, 33-41.

Makarov V., Makarova S. S., Love A. J. (2014). Biosynthesis of Stable Iron Oxide Nanoparticles in Aqueous Extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* Plants. *Langmuir*, 30: 20, 5982-5988.

Miranda, M y Cuellar A. (2012). *Farmacognosia y Productos Naturales*. Guayaquil, Guayas, Editorial *Félix Varela*, La Habana.

Mittal, A. K., Chisti, Y., & Banerjee, U. C. (2013). Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, 31(2), 346-356.

Nava, R. C., Méndez, A. M. (2011) "Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio)," *Arch Neurocién Mex*, vol. 16, no. 3, pp. 140-147.

Naczki, M., Shahidi, F. (2006). Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. *J. Pharm Biomed. Anal.*, 41: 1523-1542.

Kuppusamy, P., Yusoff, M. M. and Govindan. (2016) N. 2. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report. *Saudi Pharm J*. 24(4):473-484.

Skoog A.D., West, M. D., Holler, F. J., Crouch, S. R. *Fundamentos de química analítica*. 8ª. Ed. CENGAGE. Learning, 2010.