



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA USANDO COMO AGENTE  
REDUCTOR ECOLÓGICO SEMILLAS DE AGUACATE HASS**

SANTIAGO ZAPATA CORREA  
BRAYAN ARMANDO CUMBALAZA VALLEJO

Trabajo de grado presentado para optar al título de ingeniero químico

Modalidad de Práctica Coursada  
Trabajo de Grado

Asesor  
Rolando Barrera Zapata - PhD Ingeniería

Universidad de Antioquia  
Ingeniería  
Ingeniería química  
Medellín – Antioquia  
2024



---

<b>Cita</b>	(Cumbalaza Vallejo & Zapata Correa , 2024)
<b>Referencia</b>	(Cumbalaza Vallejo & Zapata Correa, 2024). síntesis de nanopartículas de plata usando como agente reductor ecológico semillas de aguacate hass
<b>Estilo APA 7 (2020)</b>	[Trabajo de grado]. Universidad de Antioquia, síntesis de nanopartículas de plata usando como agente reductor ecológico semillas de aguacate hass

---



centro de documentación UdeA (A-Z)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

Este trabajo de grado está dedicado a todas las personas que han sido fundamentales en nuestro proceso formativo y personal, cuyo apoyo y enseñanzas han sido indispensables para alcanzar este importante logro.

A nuestra familia, a quienes debemos todo nuestro esfuerzo y dedicación. A nuestros padres, por su amor incondicional, por creer en nosotros y por brindarnos el apoyo necesario para seguir adelante incluso en los momentos más difíciles. Gracias por sus sacrificios, por sus consejos y por ser el pilar que sostiene nuestros sueños. A nuestros hermanos, por su constante ánimo y por estar siempre ahí cuando los necesitamos. Cada uno de ustedes ha sido una fuente de fortaleza y motivación, y sin su apoyo, este logro no hubiera sido posible.

A nuestros profesores, quienes han jugado un papel crucial en nuestra formación académica. Agradecemos profundamente a cada uno de ustedes por las enseñanzas impartidas, por su dedicación y compromiso en el aula, y por motivarnos día a día a ser nuestra mejor versión. Su guía y orientación han sido vitales para facilitar la búsqueda de nuestras metas y proyectos. Gracias por despertarnos una pasión por el conocimiento y por inspirarnos a continuar aprendiendo y creciendo.

Finalmente, queremos agradecer a todos aquellos que de una manera u otra han contribuido a nuestro desarrollo académico y personal. Sus palabras de aliento, sus consejos y su presencia en nuestras vidas han sido invaluable. Este trabajo de grado no es solo un reflejo de nuestro esfuerzo, sino también del apoyo y amor de todas estas personas que nos rodean e impulsan a seguir adelante.

## **Agradecimientos**

Queremos expresar nuestro más profundo agradecimiento a la Universidad Pontificia Bolivariana por brindarnos los espacios, materiales y conocimientos necesarios para llevar a cabo este proyecto. Su apoyo incondicional ha sido fundamental para el desarrollo de este trabajo de grado. Catalina Gómez Hoyos, Jorge Cock Velásquez y Rolando Barrera Zapata gracias por su disposición para apoyarnos en todas las etapas del proceso y monitorear nuestras acciones para asegurar que vayamos por el camino correcto para alcanzar nuestras metas. Su orientación y dirección fueron invaluable para lograr los objetivos de este trabajo.

También queremos agradecer a la Universidad de Antioquía por su apoyo en términos de conocimiento y herramientas. La colaboración y el acceso a recursos institucionales fueron fundamentales para el éxito de este estudio. Gracias al profesorado y al personal de ambas universidades por su compromiso y por compartir su experiencia y sabiduría. Su compromiso con nuestra educación académica y profesional es la base de nuestros esfuerzos de crecimiento. A todos los que han contribuido de una forma u otra a este proyecto, agradecemos sinceramente el apoyo y confianza.

## **Tabla de contenido**

Resumen.....	8
Abstract.....	9
Introducción.....	10
Objetivos.....	14
Marco teórico.....	15
Metodología.....	27
Resultados.....	46
Conclusiones.....	62
Referencias.....	64

## **Siglas, acrónimos y abreviaturas**

<b>AgNPs</b>	Nanopartículas de plata
<b>DAE</b>	Differential Algebraic Equations
<b>E.D.</b>	Ecuación Diferencial
<b>FESEM</b>	Microscopia electrónica de barrido
<b>FTIR</b>	Infrarrojos por transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	Ancho completo a media altura
<b>L.D.</b>	Linealmente dependientes
<b>L.I.</b>	Linealmente independientes
<b>Log</b>	Logaritmo natural
<b>LSPR</b>	Resonancia del plasmon superficial
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>P</b>	Plata sólida
<b>P.V.I.</b>	Problema de valores iniciales
<b>UV-vis</b>	Espectroscopia ultravioleta – visible

## Resumen

La síntesis y caracterización de nanopartículas de plata utilizando extractos de semillas de aguacate tipo Hass como agente reductor representan una alternativa ecológica y efectiva en la producción de nanopartículas. Este método aprovecha las propiedades reductoras naturales del extracto de semilla del aguacate, eliminando la necesidad de utilizar productos químicos nocivos que son comunes en métodos tradicionales. El estudio abarca la investigación de la cinética de reducción de iones metálicos, proporcionando una comprensión profunda del proceso. Se desarrollaron 4 modelos matemáticos a partir de los resultados obtenidos del UV- vis, que describen la variación de la absorbancia en el tiempo, con el cual se construyeron diferentes velocidades de reacción; en las nanopartículas formadas se evaluaron sus propiedades fisicoquímicas, incluyendo su tamaño y forma haciendo uso de diferentes equipos.

Durante los ensayos experimentales, se observó que la velocidad de reducción influye directamente en el tamaño y distribución de las nanopartículas. Los resultados sugieren que las condiciones de síntesis son importantes para controlar la cinética de reducción.

El desarrollo del modelo matemático basado en el Método 4 proporcionó una descripción precisa de la velocidad de reacción y el proceso de formación de AgNPs, en comparación a los demás modelos planteados. La comparación de los datos experimentales con las predicciones del modelo mostró un buen ajuste, con valores altos de  $R^2$  de 0,98 para el método 4, indicando que el modelo es eficaz para predecir la cinética de formación de nanopartículas. La caracterización de las nanopartículas mediante técnicas como FTIR, FESEM y EDX reveló que las AgNPs sintetizadas a partir de semillas de aguacate presentan una morfología principalmente anisotrópica, con tamaños que varían entre 0.81 y 3.11 nm. El análisis EDX confirmó que la plata es el componente mayoritario, aunque también se detectaron pequeñas cantidades de otros elementos como carbono y oxígeno. La estabilidad de las nanopartículas fue corroborada por la persistencia del color marrón oscuro en la solución.

*Palabras clave:* Mecanismo de reacción, Modelo cinético, Nanopartículas de plata, Síntesis verde



## Abstract

The synthesis and characterization of silver nanoparticles using Hass avocado seed extracts as a reducing agent represent an eco-friendly and effective alternative in nanoparticle production. This method leverages the natural reducing properties of the avocado seed extract, eliminating the need for harmful chemicals common in traditional methods. The study encompasses the investigation of the kinetics of metal ion reduction, providing a deep understanding of the process. Four mathematical models were developed based on the results obtained from UV-vis, which describe the variation of absorbance over time, leading to the construction of different reaction rates. The physicochemical properties of the formed nanoparticles, including their size and shape, were evaluated using various instruments.

During the experimental trials, it was observed that the reduction rate directly influences the size and distribution of the nanoparticles. The results suggest that synthesis conditions are important for controlling the reduction kinetics. The development of the mathematical model based on Method 4 provided an accurate description of the reaction rate and the process of AgNP formation compared to the other proposed models.

The comparison of experimental data with model predictions showed a good fit, with high  $R^2$  values of 0.98 for Method 4, indicating that the model is effective in predicting the kinetics of nanoparticle formation. The characterization of the nanoparticles using techniques such as FTIR, FESEM, and EDX revealed that the AgNPs synthesized from avocado seeds have a predominantly anisotropic morphology, with sizes ranging from 0.81 to 3.11 nm. EDX analysis confirmed that silver is the major component, although small amounts of other elements such as carbon and oxygen were also detected. The stability of the nanoparticles was corroborated by the persistence of the dark brown color in the solution.

*Keywords:* Reaction mechanism, Kinetic model, Silver nanoparticles, Green synthesis

## Introducción

La síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) mediante el uso de extractos de semillas de aguacate Hass representa una alternativa que combina la gestión sostenible de residuos agrícolas con la producción de nanomateriales. Este proyecto aborda la problemática de la subutilización de las semillas de aguacate Hass, un subproducto agroindustrial que constituye aproximadamente el 16% del peso seco del fruto, equivalente a unas 148,000 toneladas anuales de residuos. La falta de enfoques sostenibles para el manejo de estos desechos ha llevado a su descarte masivo, generando acumulación de residuos y problemas ambientales.

El objetivo central de este proyecto es utilizar las semillas de aguacate Hass como agentes reductores ecológicos en la producción de nanopartículas de plata. La síntesis de AgNPs mediante extractos de semillas implica tres componentes esenciales: un precursor metálico (sales de plata), un agente reductor presente en el extracto de semilla y un agente de protección que estabiliza las nanopartículas para evitar su aglomeración. Los extractos de semillas contienen compuestos fenólicos, flavonoides y otros fitoquímicos que actúan como reductores y estabilizadores, facilitando la formación y estabilidad de las nanopartículas.

Este proyecto no solo busca la síntesis de nanopartículas de plata, sino también la estandarización de un proceso ecológico que optimice su producción. Para lograr esto, se propone el desarrollo y validación de modelos matemáticos que predigan la cinética de reacción durante la formación de las nanopartículas. La cinética de reacción es fundamental para comprender cómo cambian las concentraciones de reactivos y productos a lo largo del tiempo, permitiendo optimizar las condiciones de síntesis. Los modelos matemáticos proporcionan una herramienta poderosa para identificar los parámetros clave que afectan la velocidad de reacción y el crecimiento de las nanopartículas, garantizando la reproducibilidad del proceso.

El alcance del proyecto incluye la evaluación de las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de plata obtenidas, tales como tamaño, morfología y estabilidad. La metodología del proyecto se centra en la realización de experimentos para obtener datos cinéticos, que serán utilizados en la construcción de los modelos matemáticos. Se aplicarán métodos de convergencia para garantizar la existencia y unicidad de los parámetros cinéticos, y se validarán los modelos mediante comparaciones con datos experimentales.

El estudio cinético de la transformación de la sal metálica a un nanomaterial ( $\text{Ag}^+$  en AgNPs) puede ser tratado desde la nanociencia con el uso de teorías de la física cuántica, o desde

la cinética química dado que dicha transformación es la reducción de  $\text{Ag}^+$ . Esta transformación se puede analizar mediante métodos algebraicos, matriciales y de ecuaciones diferenciales. Los métodos algebraicos son simplistas y se pueden usar cuando las fases obtenidas son monodispersas, por lo que requieren un análisis previo de la morfología del nanomaterial. Los métodos matriciales destacan por su capacidad para realizar regresiones completas de la absorbancia en función de la longitud de onda y el tiempo, utilizando el coeficiente de extinción como función de la absorbancia. Uno de los problemas que surge tras el ajuste de curvas trabajando con ecuaciones diferenciales-algebraicas (DAE) es que los parámetros de ajuste son sensibles al algoritmo de optimización y al método de solución de las ED. Por lo tanto, es común encontrar distintos conjuntos de parámetros que proporcionen un buen ajuste estadístico pero que varíen significativamente entre ellos, lo cual puede carecer de relevancia física. Es crucial que los parámetros tengan sentido dentro del contexto físico y químico del experimento.

Los experimentos indicaron que, para el estudio de la cinética, se pueden generar analogías con la catálisis homogénea, particularmente en una catálisis ácido-base debido a la presencia de oxhidrilos pertenecientes a los polifenoles de la semilla de aguacate o debido a la reacción en presencia de  $\text{NaOH}$ . Además, la semilla de aguacate como agente oxidante puede ser vista como una analogía a la catálisis enzimática en varios aspectos. Aunque los polifenoles de la semilla de aguacate pueden no tener la misma especificidad que las enzimas, su capacidad para participar en reacciones redox demuestra una funcionalidad similar en términos de promover reacciones químicas.

Considerando la analogía con la catálisis enzimática, se proponen dos etapas fundamentales para el mecanismo: la interacción de la “enzima” con el sustrato ( $\text{Ag}^+$ ) para la formación de un complejo intermediario, seguida de la descomposición del complejo intermediario para dar lugar a la formación del producto y la regeneración del catalizador. A partir de estas etapas, se generan dos suposiciones, obteniendo un total de cuatro modelos para la concentración del producto en función del tiempo. Se realiza una prueba matemática de la existencia y unicidad de los parámetros cinéticos para todos los modelos, y se aborda la parte algorítmica de la búsqueda de los parámetros, concluyendo que no dependen del método numérico utilizado.

La primera suposición considera que la interacción de la enzima con el sustrato está en equilibrio químico, de la cual se derivan dos modelos (Método 1 y Método 2) que proporcionan la constante de velocidad de formación de la plata. Estos modelos simplifican el mecanismo pero

ofrecen información del proceso. La segunda suposición asume que la concentración del complejo intermediario es constante, proporcionando más información sobre el mecanismo. Los Métodos 3 y 4 presentaron una variación en un parámetro, por lo cual se creó un criterio de elección basado en la constante de velocidad de formación de la plata, mostrando preferencia por el Método 4, del cual se derivan los Métodos 1 y 2. Este modelo está expresado en términos de la función  $W$  de Lambert, utilizada para resolver ecuaciones con exponenciales o ecuaciones diferenciales de retardo.

La importancia de los modelos matemáticos en este proyecto radica en su capacidad para predecir el comportamiento cinético del proceso de formación de nanopartículas. Estos modelos permiten anticipar el desarrollo del proceso, facilitando ajustes y mejoras continuas. La validación de los modelos asegura que los parámetros cinéticos identificados son precisos y aplicables a condiciones reales, lo cual es necesario para el escalado en aplicaciones industriales. Las nanopartículas de plata sintetizadas pueden tener aplicaciones importantes en diversos campos, incluyendo la salud, donde sus propiedades antimicrobianas y antiinflamatorias son valiosas; la tecnología, donde se utilizan en sensores avanzados y materiales catalíticos; y la purificación de agua.

## 1 Planteamiento del problema

El presente proyecto aborda dos aspectos: la gestión sostenible de residuos agrícolas, específicamente las semillas de aguacate tipo Hass, y la síntesis ecológica de nanopartículas de plata (AgNPs). La problemática principal radica en la subutilización de estos residuos agroindustriales, a pesar de su abundancia y potencial no explotado. Las semillas de aguacate Hass representan aproximadamente el 16% del peso seco del fruto, lo que se traduce en unas 148,000 toneladas anuales de residuos de aguacate Hass (Subproductos Agroindustriales, n.d , 2022). Sin embargo, la ausencia de un enfoque sostenible ha llevado a su descarte masivo, desperdiciando recursos valiosos y contribuyendo a la acumulación de desechos con impacto ambiental negativo. El manejo inadecuado de estos residuos incrementa la presión sobre la gestión de residuos sólidos y puede resultar en consecuencias ambientales adversas.

Por lo tanto el presente proyecto busca la estandarización de un proceso de síntesis de AgNPs utilizando como subproducto el extracto de semilla de aguacate; planteando un mecanismo del cual se deriven diferentes modelos matemáticos que predigan la cinética de reacción de nanopartículas de plata, con el fin de buscar los mejores parámetros que describan adecuadamente el proceso.

Teniendo en cuenta lo anterior, se espera que el extracto de semillas de aguacate Hass, pueda reducir eficientemente los iones de plata para formar nanopartículas de plata (AgNPs). Se concibe que la concentración de estos compuestos en el extracto influya directamente en la cinética de la reacción y en las propiedades finales de las nanopartículas, tales como el tamaño, la morfología y la estabilidad. Además, se propone que el comportamiento cinético de esta síntesis puede ser modelado matemáticamente para predecir la formación y características de las AgNPs. Este proyecto no contribuye únicamente a la gestión sostenible de residuos agrícolas, además tiene el potencial de impactar significativamente en campos como la salud y la tecnología. En el ámbito de la salud, las AgNPs destacan por sus propiedades antimicrobianas, antiinflamatorias y antioxidantes, que pueden ser valiosas en la lucha contra infecciones, enfermedades y en la regeneración de tejidos. En la tecnología, las AgNPs pueden tener diversas aplicaciones, como en materiales catalíticos, purificación de agua, sensores avanzados y mejoras en dispositivos médicos

## **3 Objetivos**

### **3.1 Objetivo general**

Estudiar la cinética de la síntesis de nanopartículas de plata utilizando semillas de aguacate tipo Hass como agente reductor.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Comprender como la cinética de reducción de iones metálicos influye en la síntesis de nanopartículas de plata.
- Proponer un modelo matemático que describa la velocidad de reacción y el proceso de formación de las nanopartículas de plata a partir de las semillas de aguacate, identificando los factores clave que influyen en la cinética del proceso.
- Evaluar las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de plata sintetizadas, incluyendo su tamaño, forma y estabilidad.

## 5 Marco teórico

### Producto

El aguacate (*Persea americana* Mill.) es originario de México y Centroamérica, y se divide en tres razas: criollo mexicano (*P. americana* var. *drymifolia*), guatemalteco (*P. americana* var. *Guatemalensis* L. O. Wms.) y antillano (*P. americana* var. *americana*). Estas razas presentan diferencias notables en cuanto a la forma, tamaño, textura y color del fruto, así como en el grado de madurez. El fruto del aguacate consta de tres partes esenciales: la pulpa, la cáscara y la semilla. La cáscara, cuyo color varía de verde a negro según la variedad, y la semilla, dura y de tamaño variable, constituyen una proporción considerable de residuos en la industrialización del aguacate, llegando a representar entre el 21% y el 30% del total del fruto (Rodríguez-Martínez et al., 2022)

El aguacate Hass, un híbrido entre las razas mexicana y guatemalteca, ha cobrado gran relevancia tanto a nivel nacional como internacional debido a su creciente demanda en la industria alimentaria y sus reconocidas propiedades beneficiosas para la salud (Depeursinge et al., 2010). En Colombia, los departamentos de Antioquia, Caldas y Tolima lideran el cultivo de aguacate, representando el 51% del área sembrada en el país, con Antioquia aportando el 23% de la producción a nivel nacional. En los últimos cinco años, la producción de aguacate ha experimentado un incremento del 34%, impulsado por un aumento del 29% en el área cosechada y un 5% en el rendimiento. Este crecimiento está estrechamente vinculado a la variedad Hass, que comprende el 34% del área de cultivo en Colombia (Hernández et al., 2018). Se estima que aproximadamente el 65% del área destinada a esta variedad se encuentra en etapa productiva, sugiriendo un aumento sostenido en la producción anual. Sin embargo, el aumento en la producción de aguacates conlleva la generación de residuos agroindustriales, y la semilla se destaca como uno de los subproductos más abundantes, representando aproximadamente el 16% del peso seco de la fruta. Esto se traduce en unas 148,000 toneladas anuales de residuos de aguacate Hass (El Aguacate, Foro Económico Mundial, n.d.) Estos residuos de aguacate albergan una diversidad de compuestos beneficiosos, como lípidos, proteínas, fibra, minerales y compuestos fenólicos, con una concentración aproximadamente un 15% mayor en comparación con la pulpa de la fruta lo que equivale a alrededor de 83 compuestos fenólicos que alberga la semilla (Zaldivar-Ortega et al., 2023).

La semilla de aguacate es una fuente rica en diversos grupos funcionales, lo que la hace destacable en múltiples aplicaciones tanto a nivel nutricional como industrial. Los principales componentes de la semilla de aguacate y sus porcentajes en la fruta seca incluyen fibra (37%), carbohidratos (30%), proteínas (7.5%), lípidos (7.5%), minerales y oligoelementos (6%), polifenoles (4%), taninos (3%), ácidos orgánicos (1.5%), flavonoides (1.5%), saponinas (1%) y alcaloides (1%) (Bressani, n.d.; de Dios Avila et al., 2023b, 2023a).

La fibra, que constituye el 37% de la semilla de aguacate, tiene una baja capacidad reductora, que está compuesta principalmente de polisacáridos como la celulosa y la hemicelulosa, los cuales no tienen grupos funcionales activos como -OH o -COOH que sean eficaces para la donación de electrones. Los carbohidratos, que representan el 30%, también presentan una baja capacidad reductora. Estos están formados principalmente por azúcares y almidones que contienen grupos hidroxilo (-OH), sin embargo, su estructura no permite una donación de electrones tan eficiente como la de los polifenoles. Las proteínas, que constituyen el 7.5%, tienen una capacidad reductora moderada, están formadas por aminoácidos que pueden tener grupos funcionales como -SH (en la cisteína) y -NH<sub>2</sub>, los cuales pueden donar electrones, sin embargo, no todos los aminoácidos son igualmente efectivos en este proceso. Los lípidos, presentes en un 7.5%, muestran una baja capacidad reductora. Principalmente compuestos por triglicéridos y ácidos grasos, su estructura carece de grupos funcionales reactivos que faciliten la donación de electrones. Los minerales y oligoelementos, que constituyen el 6%, no tienen capacidad reductora ya que no participan en la donación de electrones. Sin embargo, son esenciales para diversas funciones metabólicas y estructurales en el organismo (Lara-García et al., 2021).

Los polifenoles, presentes en un 4%, tienen una alta capacidad reductora, contienen múltiples grupos hidroxilo (-OH) que pueden donar electrones fácilmente, lo que permite una transferencia eficiente de electrones y la reducción eficaz de otros compuestos. Los taninos, que representan el 3%, también tienen una alta capacidad reductora, además poseen múltiples grupos fenólicos (-OH) que actúan como potentes agentes reductores debido a su estructura rica en estos grupos funcionales. Los ácidos orgánicos, presentes en un 1.5%, tienen una capacidad reductora moderada. Estos incluyen compuestos como el ácido cítrico y el ácido málico, que tienen grupos carboxilo (-COOH) capaces de donar electrones. Sin embargo, su capacidad reductora es limitada ya que generalmente solo tienen un grupo carboxilo disponible para la donación de electrones. Los



flavonoides, que constituyen el 1.5%, presentan una alta capacidad reductora. Como subgrupo de los polifenoles, poseen varios grupos hidroxilo (-OH) que permiten la reducción eficiente de iones metálicos y otros compuestos, otorgándoles una alta capacidad reductora (Bressani, n.d.).

Las saponinas, presentes en un 1%, tienen una capacidad reductora que varía de baja a moderada. Tienen estructuras complejas que incluyen grupos funcionales glicosídicos capaces de donar electrones, aunque su eficiencia es menor que la de los polifenoles debido a la complejidad de su estructura molecular. Los alcaloides, también presentes en un 1%, tienen una baja capacidad reductora. Contienen nitrógeno en su estructura y pueden tener cierta capacidad reductora, pero generalmente es baja debido a la presencia de anillos aromáticos y estructuras rígidas que no favorecen la donación de electrones. Los grupos funcionales con alta y moderada capacidad reductora permiten reducir o donar electrones para formar otros compuestos, lo que es fundamental en procesos químicos y biológicos donde se requiere la transferencia de electrones para la formación de nuevas sustancias o la neutralización de especies reactivas (Lara-García et al., 2021).

### Nanotecnología

La nanotecnología y la nanociencia se centran en la investigación, obtención y manipulación de materiales y dispositivos a una escala nanométrica, que abarca desde 1 hasta 100 nanómetros. En esta escala, la materia exhibe propiedades únicas que difieren de las de átomos, moléculas y materiales macroscópicos, debido a la gran energía superficial y al aumento del número de átomos superficiales en partículas más pequeñas (Latinoamericana et al., 2007). Las nanopartículas, especialmente las metálicas, son de particular interés. Estas partículas, compuestas de metales como oro, plata, platino o cobre, presentan propiedades distintivas, como alta reactividad química, color y conductividad eléctrica (Gómez Villarraga, n.d.). Su síntesis involucra una serie de métodos físicos y químicos, con un enfoque especial en la reducción química de sales metálicas (Gómez Villarraga, n.d.).

La síntesis de nanopartículas metálicas a partir de extractos de semillas implica tres componentes esenciales: un precursor, que generalmente son sales del metal deseado para las nanopartículas; un agente reductor presente en el extracto de semilla; y un agente de protección que actúa como estabilizador de las nanopartículas para evitar su aglomeración. Estos extractos de semillas contienen agentes reductores y protectores como compuestos poliólicos, compuestos fenólicos y flavonoides (Ramos et al., n.d.).

El proceso de formación de nanopartículas comienza al añadir un agente reductor a una solución de una sal metálica, lo que provoca la formación de pequeñas partículas metálicas. Para evitar que estas partículas se aglomeren, se utilizan agentes protectores, como polímeros, ligantes de coordinación o surfactantes. Estos agentes generan fuerzas de repulsión que contrarrestan las fuerzas de atracción de Van der Waals, manteniendo la estabilidad de las nanopartículas (Díaz Acosta & Díaz Acosta, 2019a; Zanella, 2014). La síntesis de nanopartículas mediante extractos de semillas involucra la reducción de iones metálicos por agentes reductores presentes en las semillas, como alcaloides, terpenoides, compuestos fenólicos y aldehídos orgánicos; además intervienen enzimas deshidrogenasas, sin embargo, debido a la diversidad de fitoquímicos presentes en los extractos de semillas, el mecanismo exacto de la síntesis puede resultar complejo (Zanella, 2014).

En el caso de las nanopartículas de plata, los agentes reductores presentes en los extractos de semillas desencadenan una reacción con los iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ), dando lugar a la formación de precipitados de plata, estos precipitados experimentan luego un proceso de nucleación, el cual puede ser primario o secundario, dependiendo de las condiciones presentes durante la formación de las nanopartículas (Casal et al., n.d.). La nucleación primaria ocurre cuando las nanopartículas se forman de manera espontánea y uniforme a partir de una solución sobresaturada de iones de plata, sin la presencia de partículas preexistentes. En dicho proceso, los átomos de plata reducidos se agrupan para formar pequeños núcleos que actúan como centros de crecimiento para las nanopartículas. Estos núcleos son inicialmente inestables, pero una vez que alcanzan un tamaño crítico, se vuelven estables y continúan creciendo al incorporar más átomos de plata (De et al., 2019). Por otra parte, la nucleación secundaria se da en presencia de precursores cristalinos o partículas preexistentes. En este caso, los átomos de plata reducidos se depositan sobre estos núcleos preexistentes, facilitando el crecimiento de las nanopartículas. Este tipo de nucleación suele ocurrir cuando ya hay formación de nanopartículas en la solución, que actúan como sitios de nucleación adicionales, promoviendo a su vez un crecimiento más controlado y dirigido (Díaz Acosta & Díaz Acosta, 2019b). A medida que se produce la nucleación, las nanopartículas individuales comienzan a unirse, formando agregados más grandes. Este fenómeno se conoce como el crecimiento de las nanopartículas. Durante este proceso, varias nanopartículas de plata se unen, interactuando a través de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, lo que conduce a la formación de estructuras más estables y bien definidas. Este crecimiento y unión de las partículas individuales

resulta en la síntesis extracelular de nanopartículas metálicas de plata (Díaz Acosta & Díaz Acosta, 2019b).

En este contexto, es fundamental considerar que, aunque las nanopartículas sintetizadas químicamente han demostrado utilidad, también plantean desafíos de toxicidad relacionados con factores como su curvatura, grupos funcionales, energía libre, forma, tamaño de partícula y características de la superficie (Sujitha & Kannan, 2013). Por otra parte, más allá de la toxicidad de la partícula, es indispensable evaluar la toxicidad o peligrosidad de los precursores utilizados, destacando la importancia de métodos más sostenibles, como la síntesis verde, que utiliza microbios, plantas y otros sistemas biológicos para producir nanopartículas menos tóxicas (Zanella, 2014).

En relación con el uso de nanopartículas de origen vegetal se centra en utilizar compuestos específicos de la planta, en este caso, las semillas de aguacate, para la síntesis de nanopartículas de plata. Las nanopartículas resultantes no son intrínsecamente de origen vegetal, sino que se forman a partir de compuestos extraídos de las semillas vegetales (Abbas et al., 2020). Este enfoque de síntesis de nanopartículas utilizando extractos de semillas de aguacate no solo contribuye a la gestión sostenible de residuos agrícolas, sino que también ofrece una vía más eficiente y respetuosa con el medio ambiente para obtener nanopartículas con propiedades beneficiosas en campos como la medicina y la tecnología verde (Gómez Garzón, 2018).

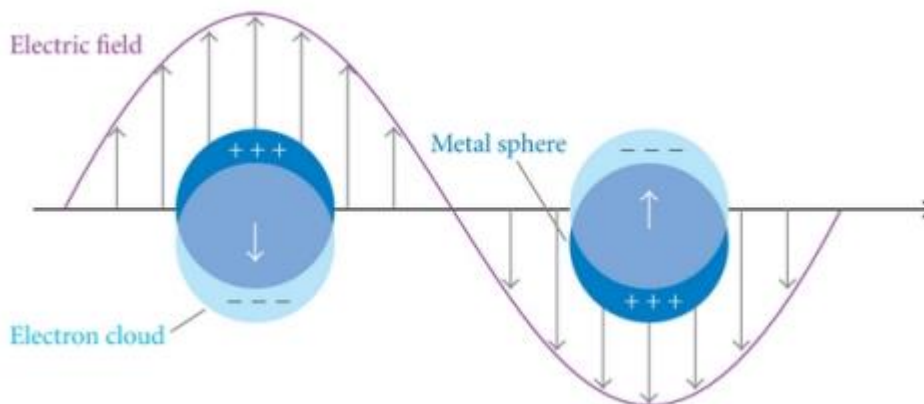
Las nanopartículas de plata (AgNPs) han ganado una atención considerable debido a sus notables propiedades antimicrobianas, alta estabilidad térmica y baja toxicidad. Las AgNPs son ampliamente investigadas y reconocidas por su eficacia en la lucha contra microorganismos patógenos (Fernández Bueno, n.d.). De hecho, se estima que se producen alrededor de 320 toneladas de AgNPs anualmente para su aplicación en diversas áreas (Ávila Quezada et al., 2023). A medida que las infecciones microbianas continúan evolucionando y se vuelven más resistentes a los tratamientos tradicionales debido a mutaciones, contaminación y cambios en el entorno, el desarrollo de nuevos agentes farmacológicos no progresa al ritmo necesario. Por lo tanto, se ha convertido en una prioridad explorar todas las opciones disponibles. Es importante destacar que las Ag-NPs muestran una potente capacidad bactericida, superando a la plata iónica por sí sola.

## Espectroscopia UV-Visible de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas de metales nobles, una de sus propiedades más destacadas es la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR), que se manifiesta cuando fotones de una determinada frecuencia inducen la oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de las nanopartículas. Estas oscilaciones colectivas de máxima amplitud resultan de la interacción entre los electrones de conducción de una nanopartícula metálica y la polarización del medio. Los plasmones superficiales localizados, responsables de estas oscilaciones, varían según la relación entre el radio de la partícula, la longitud de onda de la radiación incidente y la forma de la nanopartícula, generando diferentes distribuciones de carga (Willets & Van Duyne, 2007a).

Según el modelo de Drude, un metal puede ser descrito como una red de iones positivos inmersa en un mar de electrones deslocalizados. Cuando una onda electromagnética de una frecuencia específica incide sobre el material, los electrones libres comienzan a oscilar a esa frecuencia, desplazándose periódicamente respecto a los iones de la red (Camino, n.d.). Este movimiento genera dos superficies de carga que se atraen mutuamente, estableciendo una fuerza restauradora. Si la frecuencia de la onda electromagnética coincide con la frecuencia de resonancia, la amplitud de la oscilación alcanza su máximo, produciendo una resonancia plasmónica superficial localizada.

En partículas pequeñas en comparación con la longitud de onda, la nube de electrones se desplaza respecto a los iones, creando una distribución de carga dipolar que provoca una absorción selectiva de fotones, una dispersión eficiente y una mayor intensidad del campo electromagnético alrededor de las nanopartículas como se muestra en la figura 1. A medida que el tamaño de la partícula aumenta y se vuelve comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, los plasmones se distribuyen de manera más compleja, adoptando formas cuadrupolares, octopolares, entre otras. Las resonancias plasmónicas generan campos electromagnéticos intensos y localizados en las superficies de las nanopartículas, induciendo una fuerte absorción de la luz incidente.



**Figura 1.** Esquema de un plasmón localizado en una partícula nanométrica metálica pequeña en comparación con la longitud de onda (Willets & Van Duyne, 2007a)

La espectroscopia de absorción UV-visible es una herramienta poderosa para la detección de nanopartículas de metales nobles, aprovechando la LSPR que permite una absorción altamente selectiva de fotones. Además, esta técnica es útil para identificar diversos factores que influyen en la LSPR de las nanopartículas metálicas, proporcionando información valiosa sobre sus características y comportamiento (Abril Díaz et al., n.d.).

El espectro de absorción UV-visible puede emplearse para inferir la geometría de las nanopartículas de metales nobles, ya que depende en gran medida de su geometría y estado de agregación. Cuando las nanopartículas están muy próximas entre sí, sus plasmones se acoplan, afectando su LSPR y, en consecuencia, su absorción de luz. La espectroscopia de absorción UV-visible es una técnica invaluable para estudiar las propiedades ópticas de nanopartículas de metales nobles como el oro y la plata. Estas nanopartículas exhiben una banda de absorción característica en el espectro UV-visible debido a la resonancia de plasmón superficial (LSPR), cuya posición, conocida como  $\lambda_{\max}$ , depende de factores como el tamaño, forma y entorno de las nanopartículas. La unión de una biomolécula a la superficie de una nanopartícula puede cambiar el entorno local de diversas maneras: puede alterar el índice de refracción del medio circundante, desplazando el  $\lambda_{\max}$ ; cambiar la carga superficial de las nanopartículas, afectando la densidad de electrones en la superficie y resultando en un desplazamiento en  $\lambda_{\max}$ ; o inducir la agregación de nanopartículas, acoplando sus plasmones superficiales y produciendo un desplazamiento de la  $\lambda_{\max}$  (Cruz et al., n.d.).

## Cinética

### -Catálisis homogénea

La catálisis homogénea se refiere a los procesos catalíticos en los que el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, generalmente en una solución líquida. Este tipo de catálisis es ampliamente utilizado en la industria química debido a su capacidad para proporcionar alta selectividad y eficiencia en las reacciones químicas. Los catalizadores homogéneos más comunes incluyen complejos de metales de transición, ácidos y bases solubles (Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, n.d.).

### -Catálisis Ácido-Base

La catálisis ácido-base implica el uso de ácidos o bases para aumentar la velocidad de una reacción química. Los catalizadores ácidos y básicos pueden ser sustancias de Bronsted-Lowry (que donan o aceptan protones) o de Lewis (que aceptan o donan pares de electrones). La catálisis ácido-base es crucial en muchos procesos biológicos y químicos, incluyendo la hidrólisis de ésteres y amidas (Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, n.d.).

### -Catálisis enzimática

La catálisis enzimática es un tipo de catálisis homogénea realizada por enzimas, que son proteínas altamente específicas y eficientes que aceleran las reacciones bioquímicas en los organismos vivos. Las enzimas funcionan disminuyendo la energía de activación necesaria para una reacción, facilitando así la conversión de sustratos en productos. Un aspecto distintivo de la catálisis enzimática es su alta especificidad, que permite a las enzimas discriminar entre sustratos muy similares y catalizar reacciones específicas (Ramírez Sanabria & Miranda Muñoz, n.d.).

## Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert es un principio fundamental en espectroscopia que relaciona la absorción de luz por una sustancia con sus propiedades y concentración, indicando que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente y a la longitud del camino óptico. Esto permite determinar la concentración de una sustancia en una solución midiendo la cantidad de luz absorbida a una longitud de onda específica ("A Dictionary of Chemistry," 2008). Sin embargo, la linealidad de la ley de Beer-Lambert está

limitada por factores químicos e instrumentales. En concentraciones altas, mayores a 0.01 M, la relación entre el coeficiente de absorptividad y la absorbancia deja de ser lineal debido a las interacciones electrostáticas entre los puntos cuánticos que se encuentran muy próximos. Además, en soluciones con alta concentración, se observa la dispersión de la luz debido a la gran cantidad de puntos cuánticos. El espectrofotómetro asume que el índice de refracción del disolvente no cambia significativamente con la presencia de puntos cuánticos, una suposición que solo es válida en concentraciones bajas del analito. Además, la presencia de luz parásita puede afectar la precisión de las mediciones (Caracterización Espectroscópica de Nanopartículas, n.d.).

$$A = \varepsilon * C * l$$

Donde

*A = Absorbancia*  $\varepsilon =$  *Coeficiente de extinción*; *C = Concentración*; *l = longitud de la celda*

### Modelos matemáticos

En el estudio cinético de la transformación de Ag<sup>+</sup> en nanopartículas de plata (AgNPs), se utilizan diversos modelos matemáticos para entender y predecir la dinámica de la formación de estas partículas. Los enfoques más comunes incluyen métodos algebraicos, matriciales y de ecuaciones diferenciales.

#### -Métodos algebraicos

Los métodos algebraicos son herramientas simples y eficaces utilizadas para modelar la cinética de reacciones en sistemas donde las nanopartículas obtenidas son monodispersas, es decir, tienen tamaños y formas uniformes. Estos métodos permiten establecer relaciones directas entre las variables de la reacción, como la concentración de reactivos y productos, la velocidad de reacción, y el tiempo. Son particularmente útiles para análisis preliminares de la morfología de los nanomateriales, proporcionando una base para la comprensión y optimización de procesos de síntesis (Vlasov, 2009).

#### .Metodos matriciales

Los métodos matriciales son más complejos y permiten realizar regresiones completas de la absorbancia en función de la longitud de onda y el tiempo. Estos métodos requieren información

detallada sobre el coeficiente de extinción, el cual es una función de la absorbancia. Aunque ofrecen un análisis exhaustivo, su aplicación puede estar limitada por la disponibilidad de equipos que proporcionen estos coeficientes (Mokari et al., 2023).

#### -Métodos de ecuaciones diferenciales

El enfoque de ecuaciones diferenciales es adecuado para modelar la complejidad de la formación de nanopartículas. Estas ecuaciones permiten describir cómo cambia la concentración de reactivos y productos en el tiempo, considerando las reacciones intermedias y la formación de complejos transitorios. Este método es robusto y proporciona una representación detallada de la cinética del proceso, especialmente cuando los parámetros de reacción no son constantes (Smith et al., 1987).

#### -Sensibilidad y optimización de parámetros

En los modelos basados en ecuaciones diferenciales, es común que los parámetros de ajuste sean sensibles al algoritmo de optimización utilizado y al método de solución de las ecuaciones. Esta sensibilidad puede resultar en conjuntos de parámetros que, aunque estadísticamente válidos, carecen de relevancia física. Es esencial validar que los parámetros obtenidos sean consistentes con el contexto físico y químico del experimento para asegurar la precisión y utilidad del modelo (Smith et al., 1987).

#### Implementación de la ley de Beer con los métodos matemáticos

El pico característico de la plata es detectada por el UV-Vis en el rango de 410 a 420, donde este puede tratarse tanto como  $\text{Ag}^0$  y  $\text{AgNPs}$ , por lo que se definirá el valor de la concentración de la plata como:  $P = \text{Ag}^0 + \text{AgNPs}$ .

Dado que la concentración de  $[P]$  está lo suficientemente diluida como para aplicar la ley de Beer-Lambert, se obtiene una estimación de la relación entre la absorbancia y la concentración. Donde:

$$A = \epsilon l[P] + E \quad (1)$$

Siendo  $E$  el error o incertidumbre y donde  $l$  es la longitud de la trayectoria de 1 cm.

La estimación de  $[P]$ , se calculo partiendo de una solución a una concentración de 0.01 M de  $\text{AgNO}_3$ , se tomo 5 mL y se agregaron a una solución hasta alcanzar un volumen final de 26 mL, por lo cual la concentración inicial se da:



$$[\text{AgNO}_3]_0 = 0.01 \text{ M} \cdot \frac{5 \text{ mL}}{26 \text{ mL}} = 0.001923 \text{ M}$$

El valor de  $\epsilon$  es  $1416.53 \text{ M cm}^{-1}$  (Paramelle et al., 2014)

### Modelos reportados por la literatura

La síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) ha sido ampliamente investigada debido a sus propiedades únicas y a su vasta gama de aplicaciones en campos como la medicina, la electrónica y la ingeniería de materiales. La creciente demanda de métodos sostenibles y eficientes para la producción de AgNPs ha impulsado la exploración de una variedad de precursores y agentes reductores. De esta forma, diversos estudios han evaluado los parámetros cinéticos involucrados y han desarrollado modelos matemáticos para describir las reacciones de formación de estas nanopartículas, proporcionando una comprensión más profunda de los mecanismos subyacentes.

En la literatura, se han reportado diferentes precursores en combinación con nitrato de plata para la síntesis de AgNPs. Estos estudios han propuesto diversos modelos cinéticos y han reportado los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para validar la precisión de sus modelos.

**Tabla 1.** Antecedentes de la cinética de la producción de AgNPs

Modelo matemático	Reactivo	Parámetros	$R^2$	Referencia
$r(t) = \frac{\epsilon_A}{(\epsilon_A - \epsilon_P)e^{-kt} + \epsilon_P}$	$\text{AgNO}_3$ + <i>Cefixime</i>	$k = 0,0804 \frac{1}{\text{min}}$ $\epsilon_A = 8,91 * 10^8 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $\epsilon_P = 5,56 * 10^8 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $C_{\text{NPs}} = 1,07 * 10^{-9} \text{ M}$	N.R	(Shariati-Rad, 2020)
$r(t) = \frac{\epsilon_A}{(\epsilon_A - \epsilon_P)e^{-kt} + \epsilon_P}$	$\text{AgNO}_3$ + <i>Dithionite</i>	$k = 0,1643 \frac{1}{\text{min}}$ $\epsilon_A = 7,56 * 10^9 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $\epsilon_P = 2,47 * 10^9 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $C_{\text{NPs}} = 8,64 * 10^{-11} \text{ M}$	N.R	(Shariati-Rad, 2020)
$r(t) = \frac{\epsilon_A}{(\epsilon_A - \epsilon_P)e^{-kt} + \epsilon_P}$	$\text{AgNO}_3$ + <i>Dopamine</i>	$k = 0,360 \frac{1}{\text{min}}$ $\epsilon_A = 7,50 * 10^9 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $\epsilon_P = 3,5 * 10^9 \frac{\text{mol cm}}{\text{L}}$ $C_{\text{NPs}} = 9,94 * 10^{-11} \text{ M}$	N.R	(Shariati-Rad, 2020)
$\text{Ln} \left( \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} \right) = kt$	$\text{AgNO}_3$ + <i>The yellowish I</i>	$k = 8,1 * 10^{-3} \left( \frac{\text{L}}{\text{mol min}} \right)$	0,9906	(Okka et al., 2023)

	<i>nula Viscosa extract</i>			
$\left(\frac{1}{A_\infty - A_t}\right) = kt$	<i>AgNO<sub>3</sub></i> + The yellowish <i>I nula Viscosa extract</i>	$k = 5,4 * 10^{-3} \left(\frac{L}{mol\ min}\right)$	0,9365	(Okka et al., 2023)
$A_t = A_{max} * \left(1 - \frac{k_2 + k_1}{k_1 s(k_2 + k_1)t + k_2}\right)$	<i>AgNO<sub>3</sub></i> + <i>Cinnamom um Camphor (C. Camphor)</i>	$k_1 = 4,5 * 10^{-5} \left(\frac{1}{min}\right)$ $k_2 = 2,5 * 10^{-3} \left(\frac{1}{min}\right)$	N.R	(Liu et al., 2020)
$[B]_t = [A]_0 - \frac{\frac{k_1 + [A]_0}{k_2} + [A]_0}{1 + \frac{k_1 e^{((k_1 + k_2[A]_0)t)}}{k_2[A]_0}}$	<i>AgNO<sub>3</sub></i> + <i>sodium citrate tribasic dihydrate</i>	$k_1 = 3,25 * 10^{-4} \left(\frac{1}{min}\right)$ $k_2 = 0,173 \left(\frac{1}{min}\right)$	0,998	(Diaz, 2019)

La elección del precursor y del modelo cinético es crucial para la síntesis eficiente de AgNPs. Los estudios anteriormente mencionados han demostrado que ciertos modelos matemáticos pueden describir con precisión la cinética de formación de nanopartículas, lo que se evidencia por los altos valores de coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) en algunos casos. La diversidad de precursores investigados, que abarca desde compuestos sintéticos como cefixima y ditionita hasta extractos naturales de plantas, resalta la versatilidad en la síntesis de AgNPs y la posibilidad de utilizar recursos sostenibles.

## **6 Metodología**

### **Materiales**

Los reactivos utilizados en el estudio fueron semillas de aguacate compradas en el Centro Comercial José María Villa de Medellín, nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) en una concentración de 0.01 M, hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) en una concentración de 0.2 M, estos se obtuvieron del laboratorio de la Universidad Pontificia Bolivariana, nivel analítico, de la casa comercial Merck; y agua destilada de tercer grado obtenida de la Universidad Pontificia Bolivariana.

### **Preparación de la Semilla de Aguacate**

Se realizó un método de adecuación de las semillas de aguacate. En dicho procedimiento las pepas de aguacate se cortaron en pequeñas porciones y se licuaron en una licuadora Vitamix de 2300 W y 110 V, durante 30 minutos. La mezcla resultante se calentó en una plancha de calefacción a 80 °C durante 2 horas. Después de dejarla reposar, se filtró utilizando una maya de 8 cm y posteriormente el residuo se centrifugó en una centrífuga refrigerada a 22 °C durante 10 minutos a 3000 rpm para garantizar la sedimentación de los sólidos.

### **Preparación de Nanopartículas de Plata**

Para la síntesis de nanopartículas de plata, se tomó una alícuota de 4 mL del extracto de semillas de aguacate y se diluyó a un volumen de 250 mL. De esta solución, se extrajeron 20 mL y se añadieron 5 mL de  $\text{AgNO}_3$ , seguidos de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaOH}$ . La mezcla se agitó en un agitador refrigerado Tecnal a 100 rpm y 20 °C durante 3 horas. Posteriormente, se centrifugó a 15 °C y 10,000 rpm durante 15 minutos. La muestra se lavó varias veces hasta alcanzar un pH neutro y se secó en un horno de convección forzada a 40 °C durante 12 horas.

### **Caracterización**

#### **Espectroscopía UV-Vis:**

Se utilizó un equipo múltiplex BioTek, se hizo uso de placas de múltiples pozos, agregando un volumen de 150  $\mu\text{L}$  en cada uno de los pozos. Se realizó un barrido de longitud de

onda desde 350 nm hasta 600 nm, con un ancho de banda de 2 nm, una velocidad de barrido de 120 nm/min y un intervalo de datos de 10 nm.

### **FTIR con ATR:**

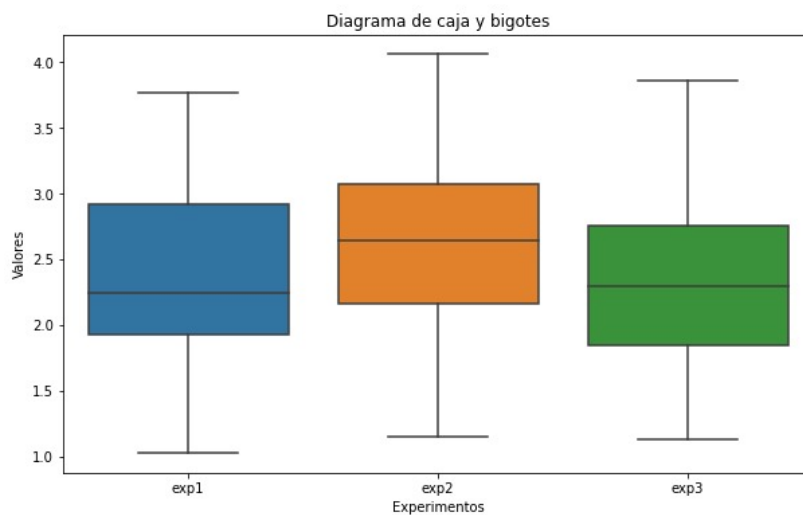
Las muestras fueron llevadas 24 horas antes a un congelador con nitrógeno a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de esto se liofilizaron las muestras durante 3 días, en condiciones de vacío antes de ser llevadas al equipo. Las muestras se llevaron al equipo Thermo Fisher Scientific con 64 barridos, una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### **Microscopia electrónica de barrido**

Las muestrass fueron llevadas 24 horas antes a un congelador con nitrógeno a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de esto se liofilizaron durante 3 días, en condiciones de vacío antes de ser llevadas al equipo para posteriormente recubrir dichas muestras con oro, las muestras fueron analizadas en el equipo Apreo 2 S, se observaron con magnificaciones de 50,000x a 200,000x. Adicionalmente se realizó un aditamento espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDX) con una tensión de aceleración de 15 kV, con un tiempo total de adquisición de 30 segundos.

### **Modelo matemático**

Se desarrollo el experimento por triplicado, con el fin de observar la replicabilidad de los resultados, gracias a esto se construyó una Anova



**Figura 2.** Diagrama de cajas y bigotes

En los resultados del anova da un valor f de 0,9384 y un valor p de 0,396 , como el valor p es mayor a 0,05, por lo tanto no existe una diferencia estadísticamente significativa respecto a los experimentos. Ya que los experimentos son replicables, se procede con el modelo matemático, La figura 11 fue construida con el software Phyton, su respectivo código se encuentra en los anexos del presente trabajo.

### Descripción del proceso

En la búsqueda de establecer una velocidad de reacción para la formación de nanomateriales, se pueden emplear métodos algebraicos, matriciales y de ecuaciones diferenciales. Los métodos matriciales (*soft- and hard-modelling*) (Hasani et al., 2009) destacan por su capacidad para realizar regresiones completas de la absorbancia en función de la longitud de onda y el tiempo, proporcionando parámetros que se adaptan a los datos sobre los que se hace la regresión. Estos métodos requieren el coeficiente de extinción como función de la absorbancia, un dato que proporcionan los equipos UV-vis; sin embargo, el equipo UV-vis utilizado en este proyecto no proporciono dicho coeficiente, lo que impidió realizar una regresión completa sobre la absorbancia, por lo cual, en lugar de hacer uso de este equipo, se realizó una regresión en el tiempo, asumiendo un coeficiente de extinción constante, el cual se estimó a partir de los resultados de los reactivos en exceso. Al monitorear solo la plata sólida con el UV-vis, se planteó un mecanismo de reacción y posteriormente se realizaron las suposiciones necesarias para expresar todo en términos de condiciones iniciales y la concentración del producto de interés.

Uno de los objetivos del proyecto es la búsqueda de parámetros cinéticos en ecuaciones diferenciales-algebraicas (DAE), las cuales requieren métodos numéricos específicos para garantizar la convergencia. Según lo reportado en la literatura, en diferentes artículos relacionados sobre ajustes de curvas asociados a DAE, se muestra que a pesar de que estos ajustes tienen coeficientes de correlación ( $R^2$ ) próximos a 1, los parámetros cinéticos pueden variar significativamente entre sí. Esto indica que, aunque los parámetros obtenidos representan excelentes correlaciones dentro del dominio de tiempo estudiado, su uso para extrapolación conlleva riesgos y debe hacerse con cautela.

Aprovechando las condiciones de la reacción, se pueden hacer suposiciones semejantes con la intención de obtener modelos diferentes con parámetros estadísticamente iguales y físicamente válidos. Por ello, se partió de estas condiciones para derivar distintos modelos con parámetros

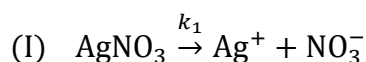
cinéticos estadísticamente equivalentes y, además, permitir la solución analítica de las ecuaciones diferenciales. Con estas soluciones, se pueden encontrar ecuaciones que relacionen los parámetros cinéticos, finalmente estos parámetros se utilizaron como valores semilla para el último método que involucra ecuaciones diferenciales, con el fin de hacer seguimiento tanto a los reactivos como a los productos, reconociendo que los parámetros cinéticos encontrados en los métodos anteriormente mencionados se utilizaron los primeros datos hasta un tiempo de 60 min y estos se corroboraron con el tiempo máximo hasta el cual se tomaron los datos, para corroborar el comportamiento del modelo.

### **Las reacciones fundamentales**

La reacción de reducción de la Ag se debe a los grupos funcionales solubles en agua, sin embargo los polifenoles tienen una capacidad reductora superior debido a la estructura química que permite la donación de múltiples electrones y dado a que tienen múltiples grupos hidroxilos -OH su capacidad reductora es muy elevada en comparación a los otros compuestos, por lo cual definimos a A como los reactivos de los polifenoles principales que están en mayor proporción y que reducen la plata hasta un estado de oxidación 0. Suponiendo que  $A.Ag^+$  es un complejo intermediario del cual se desprende  $Ag^0$ . Las siguientes reacciones se llevan a cabo en presencia de NaOH y además disueltas en  $H_2O$ :

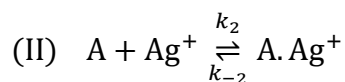
#### **Mecanismo**

##### **1. Liberación de $Ag^+$ en solución:**



La disociación de  $AgNO_3$  en agua produce iones de plata  $Ag^+$  y iones nitrato  $NO_3^-$ . Esta rápida reacción proporciona los iones de plata necesarios para la posterior reducción y formación de nanopartículas de plata. En presencia de NaOH, se crea un medio alcalino que favorece la estabilidad de los iones  $Ag^+$  y prepara el entorno para la interacción con los polifenoles.

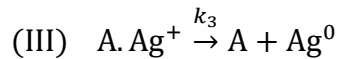
##### **2. Creación del complejo intermedio de la interacción del $Ag^+$ y los polifenoles:**



Los polifenoles presentes en la pepa de aguacate interactúan con los iones  $Ag^+$ , formando un complejo intermedio  $A.Ag^+$ . Este paso es indispensable, ya que los polifenoles actúan como

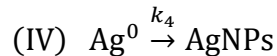
agentes reductores naturales, donando electrones que facilitan la reducción de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ . La formación del complejo  $\text{A}.\text{Ag}^+$  es un paso transitorio que asegura que los iones  $\text{Ag}^+$  estén adecuadamente preparados para la reducción. Es importante destacar que esta reacción puede desplazarse, pero no necesariamente tiene que estar en equilibrio.

### 3. Nucleación:

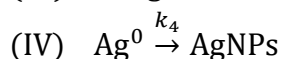
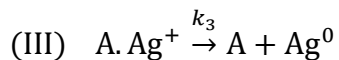
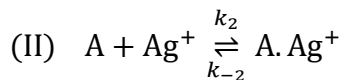
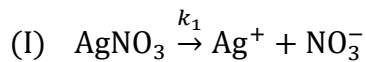


La ruptura del complejo  $\text{A}.\text{Ag}^+$  resulta en la liberación de plata metálica  $\text{Ag}^0$  y la regeneración de los polifenoles A; este es el paso de nucleación, donde los átomos de  $\text{Ag}^0$  comienzan a formar núcleos. Este proceso es fundamental para la creación de nanopartículas de plata, ya que determina la cantidad inicial de núcleos que se formarán y por lo tanto, influye en el tamaño y la distribución de las nanopartículas finales.

### 4. Formación de las nanopartículas:



Los átomos de plata metálica  $\text{Ag}^0$  formados durante la nucleación se agrupan para formar nanopartículas de plata AgNPs. Este proceso de crecimiento de las nanopartículas es influenciado por factores como la concentración de reactivos, el tiempo de reacción y otros factores. La presencia de polifenoles ayuda en la reducción inicial, y además actúa como un estabilizador que previene la aglomeración de las nanopartículas, asegurando una distribución de tamaño uniforme al mismo tiempo que mejora las propiedades funcionales de las AgNPs, por lo tanto, las reacciones principales son:



Para cada una de las reacciones se ha de suponer que se cumple la ley de velocidad elemental, siendo así, la velocidad de reacción III y IV vienen dadas respectivamente por:

$$r_3 = k_3[\text{A}.\text{Ag}^+]$$

$$r_4 = k_4[Ag^0]$$

La velocidad de formación de P es:

$$r_P = r_{Ag^0+AgNPs} = r_{Ag^0} + r_{AgNPs}$$

Las velocidades de reacción del  $Ag^0$  y la de AgNPs son:

$$r_{Ag^0} = r_3 - r_4$$

$$r_{AgNPs} = r_4$$

Por tanto:

$$r_P = r_3 - r_4 + r_4 = r_3 = k_3[A \cdot Ag^+]$$

Es decir, la ecuación diferencial que determina la concentración de P es:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A \cdot Ag^+] \quad (2)$$

Para resolver la ecuación (2) se debe dejar en terminos de factores conocidos o medible, por lo cual se hace algunas suposiciones. Según el tipo de suposición, se derivarán varios métodos.

Una de las suposiciones fuertes de los modelos es que la concentración de los polifenoles está en exceso. Se estima la concentración para probar que dicha suposición es válida, dado que los polifenoles se refieren a una mezcla de sustancias, se estimara una aproximación para  $[A]_0$  haciendo una regla de mezclado simple, teniendo en cuenta solo las sustancias que son agentes reductores y que están en una proporción significativa.

Según la metodología explicada, se toman 300.73 g de pepa seca y se disuelven en 0.8 L de solución. El porcentaje de polifenoles está entre 2% y 4%, las proteínas entre 5% y 10%, los taninos entre 1% y 3%, los ácidos orgánicos entre 1% y 1.5% y los flavonoides entre el 1% y el 1.5%. Dado que todos estos compuestos actúan como agentes reductores, asumimos que la cantidad de masa reactiva es de 13.5%. Por lo tanto, la cantidad de masa reactiva es de 40.598 g.

Para convertir esto a moles, se necesita la masa molecular de los polifenoles. Sin embargo, como son cuatro los compuestos que representan el mayor porcentaje de masa, se hizo una estimación de la masa molecular mediante una regla de mezclado simple. Los cuatro compuestos son:

- Ácido gálico: concentración entre 0.002 y 0.005, peso molecular de 170.12 g/mol.
- Catequinas: concentración entre 0.001 y 0.003, peso molecular de 290.26 g/mol.
- Proantocianidinas: concentración entre 0.005 y 0.01, peso molecular de 516.127 g/mol.
- Epicatequinas: concentración entre 0.001 y 0.002, peso molecular de 290.271 g/mol.



La masa molecular de la mezcla varía entre 373.16 y 389.04 g/mol. Se tomo el promedio, 381.10 g/mol, como valor característico. La solución se diluyo en 0.8 L, se mezclo bien, y se tomaron 2 mL, que se diluyeron en un beaker hasta completar 250 mL. Así, la concentración inicial de  $[A]_0$  se calcula como:

$$[A]_0 = \frac{\text{Moles de } A_0}{\text{Volumen de la solución}} = \frac{40.598 \text{ g}}{0.8 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ mol A}}{381.10 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 0.00106 \text{ M}$$

### Suposición 1

La reacción 2 está en equilibrio, por tanto:

$$k_2[A][Ag^+] = k_{-2}[A \cdot Ag^+]$$

Despejando  $[A \cdot Ag^+]$  y remplazando en la ecuación (2):

$$[A \cdot Ag^+] = \frac{k_2[A][Ag^+]}{k_{-2}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A \cdot Ag^+] = k_3 \frac{k_2[A][Ag^+]}{k_{-2}}$$

Dado que la concentración del reactivo A está en exceso, se mantiene constante. Del mismo modo, los valores de  $k_2$ ,  $k_{-2}$  y  $k_3$  también permanecen constantes. Por consiguiente,  $k := k_3 \frac{k_2[A]}{k_{-2}}$  y se obtiene la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[Ag^+] \quad (3)$$

El significado físico de la constante  $k$ , se asocia a la constante de velocidad de formación del producto P.

### Método 1

Definiendo a  $Ag_i^+$  como las moles iniciales de iones de plata que se convertirán en el producto, se puede expresar:

$$[Ag^+]_i = [Ag^+] + [P]$$

Por lo tanto, la ecuación (3) adquiere la forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = k([Ag^+]_i - [P]) \quad (4)$$

Para expresar la ecuación diferencial de manera estándar como una ecuación diferencial lineal, se reescribe:

$$\frac{d[P]}{dt} + k[P] = k[Ag^+]_i$$

Usando un factor integrante,  $e^{kt}$ , se obtiene:

$$\frac{d}{dt}(e^{kt}[P]) = ke^{kt}[Ag^+]_i$$

Sean  $t$  el tiempo en minutos medido por el UV-Vis,  $[P]$  la concentración asociada a la absorbancia en el tiempo  $t$ . Y  $t_d$  el tiempo muerto, que hace referencia al tiempo transcurrido hasta leer la señal de la muestra en el UV-Vis, Los límites de integración quedan de la siguiente forma:

$$\int_{[P]_{t_d}}^{e^{kt}[P]} d(e^{kt}[P]) = \int_0^t ke^{kt}[Ag^+]_i dt$$

Por lo cual, la integral queda de la forma:

$$e^{k(t)}[P] - [P]_{t_d} = [Ag^+]_i(e^{kt} - 1)$$

Así, la concentración del producto de interés viene dada por:

$$[P] = e^{-kt}[P]_{t_d} + [Ag^+]_i(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

Como la reacción comenzó  $t_d$  (minutos) antes de la primera lectura de la señal, se espera que en  $t = -t_d$  no haya producto  $P$ , es decir,  $P = 0$ . Por lo tanto, a partir de la ecuación (5), se puede determinar el tiempo muerto:

$$\begin{aligned} 0 &= e^{kt_d}[P]_{t_d} + [Ag^+]_i(1 - e^{kt_d}) \\ \Rightarrow t_d &= \frac{1}{k} \log\left(\frac{[Ag^+]_i}{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

Si el tiempo  $t \rightarrow \infty$ ,  $[P] \rightarrow [Ag^+]_i$ , lo cual sugiere que todo  $[Ag^+]_i$  se convertirá en plata sólida.

## Método 2

La concentración de  $Ag^+$  decae de manera exponencial. Por lo que existe un real positivo  $\kappa$  tal que:

$$[Ag^+] = [Ag^+]_0 e^{-\kappa t}$$

y sustituyendolo en la ecuación (3):

$$\frac{d[P]}{dt} = k[Ag^+] = k[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} \quad (7)$$

Por cómo se ha definido  $t_d$  y  $t$ , los límites de integración quedan como:

$$\int_{[P]_{t_d}}^{[P]} d[P] = \int_0^t k[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} dt$$

Por lo cual, la integral queda de la forma:

$$[P] - [P]_{t_d} = k[Ag^+]_0 \left[ \frac{e^{-\kappa t}}{-\kappa} \right]_0^t$$

$$[P] = [P]_{t_d} + \frac{k[Ag^+]_0}{\kappa} (1 - e^{-\kappa t}) \quad (8)$$

Como aún no se ha definido  $[Ag^+]_0$ , note que se puede escribir en términos de cosas ya definidas. Dado que las ecuaciones (7) y (4) surgen de las mismas suposiciones y, por tanto, representan el mismo fenómeno, al igualarlas se tiene:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} = k([Ag^+]_i - [P])$$

$$\rightarrow [Ag^+]_0 e^{-\kappa t} = [Ag^+]_i - [P]$$

Se cumple para todo tiempo, en particular para  $t$  en el inicio de la reacción, por lo que  $t = -t_d$ , y en este tiempo  $[P] = 0$ :

$$[Ag^+]_0 e^{\kappa t_d} = [Ag^+]_i$$

$$[Ag^+]_0 = [Ag^+]_i e^{-\kappa t_d} \quad (9)$$

Así, al reemplazar (9) en (8), la concentración viene dada por:

$$[P] = [P]_{t_d} + \frac{k e^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i (1 - e^{-\kappa t}) \quad (10)$$

para obtener el  $t_d$ , se evalúa  $t = -t_d$  en la ecuación (10):

$$0 = [P]_{t_d} + \frac{k e^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i (1 - e^{\kappa t_d})$$

$$t_d = \frac{1}{\kappa} \log \left( 1 + \frac{[P]_{t_d}}{\theta} \right) \quad \text{con} \quad \theta = \frac{k e^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i \quad (11)$$

Y si en (10) el tiempo  $t \rightarrow \infty$ ,  $[P] \rightarrow [P]_{t_d} + \theta$ , es la concentración de plata sólida.

Para la implementación del mejor ajuste por mínimos cuadrados, se ve que para los métodos 1 y 2 se puede establecer la existencia y la unicidad de tales parámetros.

Escribiendo las ecuaciones (5) y (10) de manera genérica:

$$p(t) = x + y(1 - e^{-Kt}) \quad (12)$$

Sean  $n$  el número de datos de  $p_i$  medidos en el tiempo  $t_i$ . Se requiere encontrar  $x$ ,  $y$  y  $K$  tales que:

$$p_1 = x + y(1 - e^{-Kt_1})$$

$$p_2 = x + y(1 - e^{-Kt_2})$$

$$\vdots$$

$$p_n = x + y(1 - e^{-Kt_n})$$

Es un problema no lineal; más aún, estos parámetros no tienen por qué satisfacer las igualdades.

Pero tomando  $K$  fijo pero arbitrario, el problema se linealiza y admite una factorización tipo:

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 - e^{-Kt_1} \\ 1 & 1 - e^{-Kt_2} \\ \vdots & \vdots \\ 1 & 1 - e^{-Kt_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Sean los vectores  $\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{b} = \begin{pmatrix} 1 - e^{-Kt_1} \\ 1 - e^{-Kt_2} \\ \vdots \\ 1 - e^{-Kt_n} \end{pmatrix}$  y  $\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$ . Entonces, definiendo a  $\mathbf{C}$  como  $\mathbf{C} =$

$\begin{pmatrix} \mathbf{a} & \mathbf{b} \end{pmatrix}$ , tenemos:

$$\mathbf{p} = \mathbf{C} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

Por mínimos cuadrados se sabe que el mejor ajuste de la ecuación anterior debe satisfacer:

$$\mathbf{C}^T \mathbf{C} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \mathbf{C}^T \mathbf{p}$$

Es decir,  $x$  y  $y$  deben cumplir:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{p} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{p} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Como existen  $p_i$  no nulos, luego  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}$  es no nulo por tanto el sistema resultante es no homogéneo. Luego,  $(x, y)$  es solución única si y sólo si el determinante de  $\mathbf{C}^T \mathbf{C}$  es no nulo.

$$\det \mathbf{C}^T \mathbf{C} = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$$

$$\det \mathbf{C}^T \mathbf{C} = \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2$$

La desigualdad de Cauchy-Schwarz establece que para todos los vectores  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  en un espacio con producto interno, se cumple la siguiente desigualdad:

$$\|\mathbf{a}\|^2 \|\mathbf{b}\|^2 \geq (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2$$

La igualdad se alcanza cuando  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  son L.D. Pero por la forma en que los definimos  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{b}$  estos son linealmente independientes, por lo que:

$$\det \mathbf{C}^T \mathbf{C} = \mathbf{a}^2 \mathbf{b}^2 - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 > 0$$

por tanto  $x, y$ ; existen y son únicos.

Ahora que sabemos que dado un  $K$ ,  $x$  y  $y$  son únicos, es necesario probar que dicho  $K$  también existe y es único. Como estamos minimizando la suma de cuadrados, es decir:

$$\min S = \sum_{i=1}^n (p(t_i) - p_i)^2$$

Variando  $x$ ,  $y$ ,  $K$  y en caso de existir tal mínimo, la terna  $(x, y, K)$  debe volver nulas las derivadas parciales de  $S$ . En particular, la derivada parcial respecto a  $x$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} &= 2 \sum_{i=1}^n (p(t_i) - p_i) \cdot \frac{\partial p(t_i)}{\partial x} \\ &= 2 \sum_{i=1}^n (x + y(1 - e^{-Kt_i}) - p_i) \end{aligned}$$

Sea  $K$  fijo pero arbitrario, existen  $x$  y  $y$  que son únicos y así se considera la siguiente función:

$$f(K) = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$f$  es continua en todo  $\mathbb{R}$ . Además,  $t_i \geq 0$  y  $f$  tiene cambio de signo pues  $f(-\infty) < 0$  y  $f(\infty) > 0$ . Como  $f$  es continua y presenta cambios de signo se tiene que por teorema de Bolzano  $f$  tiene una raíz, es decir, existe  $K$  tal que  $f(K) = 0$ . Además  $f(K)$  es creciente, ya que:

$$\frac{\partial f}{\partial K} = 2y \sum_{i=1}^n t_i e^{-Kt_i} > 0$$

Como  $f$  es creciente y tiene una raíz, tal raíz  $K$  existe y es única. De esta forma se ha probado que los parámetros que realizan el mejor ajuste deben ser los mismos sin importar el método numérico que se use, eso sí, no se ha hablado de cuantas iteraciones se necesiten para encontrarlos.

La ecuación (5) representa la concentración del producto del método 1, y al reemplazarla en la ecuación (1), el modelo queda de la forma:

$$A = \epsilon l \left( e^{-kt} [P]_{t_d} + [Ag^+]_i (1 - e^{-kt}) \right) + E \quad (14)$$

Dado que  $A$  y  $t$  representan los datos experimentales, y respetando la definición de  $[P]$  y  $t$  dadas y considerando que la ecuación (14) satisface las condiciones de existencia y unicidad para los parámetros  $k$ ,  $P_{t_d}$  y  $[Ag^+]_i$ . Por lo tanto, para asegurar que el número de iteraciones sean pocas, basta agregar la condición de que cada una de estas variables sea no negativa.

De manera análoga a lo que desarrollo con el modelo 1, combinando las ecuaciones (10) y (1), se llega al modelo 2:

$$A = \epsilon l \left( [P]_{t_d} + \frac{ke^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i (1 - e^{-\kappa t}) \right) + E \quad (15)$$

Tomando a  $\theta := \frac{ke^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i$  para ahorrar coste computacional, el modelo sobre el cual se hará la regresión es:

$$A = \epsilon l([P]_{t_d} + \theta(1 - e^{-\kappa t})) + E \quad (16)$$

Escogiendo  $x$  y  $y$  correctamente, esta ecuación (16) es equivalente a la ecuación (12), garantizando así la existencia de valores únicos para  $[P]_{t_d}$ ,  $\theta$  y  $\kappa$ . De igual forma, se impondrá la condición de que estas variables deben ser no negativas.

### Suposición 2

La concentración del complejo intermediario  $A \cdot Ag^+$  es constante. Por lo tanto, del mecanismo propuesto se debe cumplir que:

$$k_2[A][Ag^+] - k_{-2}[A \cdot Ag^+] - k_3[A \cdot Ag^+] = 0 \quad (17)$$

Dado que el único compuesto que se está monitoreando con el UV-Vis es la plata sólida  $P$ , se supone que la concentración inicial de los polifenoles es la suma de la concentración de los polifenoles en algún tiempo más la concentración del complejo intermediario, es decir:

$$[A]_0 = [A] + [A \cdot Ag^+]$$

Despejando  $[A]$  y reemplazando en la ecuación (17), se llega a:

$$\begin{aligned} & k_2[A][Ag^+] - k_{-2}[A \cdot Ag^+] - k_3[A \cdot Ag^+] \\ &= k_2([A]_0 - [A \cdot Ag^+])[Ag^+] - (k_{-2} + k_3)[A \cdot Ag^+] \\ &= k_2[A]_0[Ag^+] - k_2[A \cdot Ag^+][Ag^+] - (k_{-2} + k_3)[A \cdot Ag^+] = 0 \\ &\Leftrightarrow k_2[A]_0[Ag^+] = k_2[A \cdot Ag^+][Ag^+] + (k_{-2} + k_3)[A \cdot Ag^+] \\ &\Leftrightarrow k_2[A]_0[Ag^+] = [A \cdot Ag^+](k_2[Ag^+] + k_{-2} + k_3) \\ &\Leftrightarrow [A \cdot Ag^+] = \frac{k_2[A]_0[Ag^+]}{k_2[Ag^+] + k_{-2} + k_3} \end{aligned}$$

Luego, al reemplazarlo en la ecuación (2):

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[A \cdot Ag^+] = k_3 \frac{k_2[A]_0[Ag^+]}{k_2[Ag^+] + k_{-2} + k_3} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]}{[Ag^+] + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} \quad (18)$$

### Método 3

Si la concentración de  $Ag^+$  decae de manera exponencial. Se sigue que:

$$[Ag^+] = [Ag^+]_0 e^{-\kappa t}$$

por lo cual la ecuación (18) queda de la forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]}{[Ag^+] + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]_0 e^{-\kappa t}}{[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} \quad (19)$$

Por cómo se ha definido  $t_d$  y  $t$ , los límites de integración quedan como:

$$\int_{[P]_{t_d}}^{[P]} d[P] = \int_0^t \frac{k_3[A]_0[Ag^+]_0 e^{-\kappa t}}{[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}} dt$$

Esta integral se resuelve por sustitución. Tomando  $u$  como el denominador, se llega a:

$$[P] - [P]_{t_d} = \frac{k_3[A]_0}{-\kappa} \left[ \log \left| [Ag^+]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2} \right| - \log \left| [Ag^+]_0 + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2} \right| \right]$$

por propiedades de logaritmos:

$$[P] = [P]_{t_d} + \frac{k_3[A]_0}{\kappa} \log \left| \frac{[Ag^+]_0 + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}}{[Ag^+]_0 e^{-\kappa t} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}} \right|$$

Sin pérdida de generalidad, se puede reemplazar  $[Ag^+]_0$  de la ecuación (9) en la anterior ecuación, por lo que la concentración del producto es:

$$[P] = [P]_{t_d} + \frac{k_3[A]_0}{\kappa} \log \left| \frac{[Ag^+]_i e^{-\kappa t_d} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}}{[Ag^+]_i e^{-\kappa(t+t_d)} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}} \right| \quad (20)$$

Evaluando  $t = -t_d$  y  $[P] = 0$  en (20) para obtener el tiempo muerto  $t_d$ :

$$0 = [P]_{t_d} + \frac{k_3[A]_0}{\kappa} \log \left| \frac{[Ag^+]_i e^{-\kappa t_d} + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}}{[Ag^+]_i + \frac{k_{-2}+k_3}{k_2}} \right|$$

Pa simplificar el algebra tomemos  $\alpha_\kappa := \frac{k_3[A]_0}{\kappa}$  y  $\beta_i := \frac{k_{-2}+k_3}{k_2[Ag^+]_i e^{-\kappa t_d}}$ , llegando a:

$$0 = [P]_{t_d} + \alpha_i \log \left| \frac{1+\beta_i}{e^{\kappa t_d} + \beta_i} \right|$$

y despejando  $t_d$ :

$$t_d = \frac{1}{\kappa} \log \left| (1 + \beta_i) e^{\frac{[P]_{t_d}}{\alpha_\kappa}} - \beta_i \right| \quad (21)$$

Y si en (20) el tiempo  $t \rightarrow \infty$ ,  $[P]$  tiende a:

$$[P]_{t \rightarrow \infty} = [P]_{t_d} + \alpha_\kappa \log \left| \frac{1+\beta_i}{\beta_i} \right|$$

De manera análoga a las pruebas de existencia y unicidad de los metodos 1 y 2, tomando a  $x = [P]_{t_d}$ ,  $y = \frac{k_3[A]_0}{\kappa}$ ,  $K = \kappa$  y  $\beta_j := \frac{k_{-2}+k_3}{k_2[Ag^+]_i e^{-\kappa t_d}}$ , se establece la existencia y unicidad de ciertas variables, así para el método 3 la ecuación (20) se transforma en:

$$[P] = x + y \log \left| \frac{1+\beta_j}{e^{-\kappa t} + \beta_j} \right| \quad (22)$$

y reemplazando la ecuación (22) en la (1) se tiene:

$$A = \epsilon l \left( x + y \log \left| \frac{1+\beta_j}{e^{-\kappa t} + \beta_j} \right| \right) + E \quad (23)$$

Tomando a  $K, \beta_j$  fijos pero arbitrarios y a los vectores:

$$a = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} \log \left| \frac{1+\beta_j}{e^{-Kt_1} + \beta_j} \right| \\ \log \left| \frac{1+\beta_j}{e^{-Kt_2} + \beta_j} \right| \\ \vdots \\ \log \left| \frac{1+\beta_j}{e^{-Kt_n} + \beta_j} \right| \end{pmatrix}, \quad p = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$$

y definiendo  $C$  como  $C = (a \ b)$ , se logro construir la ecuacion (13) y por consiguiente, se sigue que para  $K, \beta_j$  existen únicos  $x = [P]_{t_d}, y = \frac{k_3[A]_0}{\kappa}$ .

Variando  $K$  y  $\beta_j$ , se determinan  $x$  y  $y$  con la ecuación (24):

$$\begin{aligned} \mathbf{C}^T \mathbf{C} &= \begin{bmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \mathbf{p} \end{aligned} \quad (24)$$

Basta definir las variables  $K$  y  $\beta_j$  positivas, y  $K < 0.03$ .

#### Método 4

Por como se definio a  $Ag_i^+$ , se sigue que:

$$[Ag^+]_i = [Ag^+] + [P]$$

reemplazando a  $[Ag^+]$  en la ecuación (18) se llega a:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]}{[Ag^+] + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} = \frac{k_3[A]_0([Ag^+]_i - [P])}{([Ag^+]_i - [P]) + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} \quad (25)$$

Es una ecuación diferencial autónoma, por lo tanto, es una ecuación diferencial de variables separables y al tener en cuenta el tiempo muerto  $t_d$  se llega a:

$$\begin{aligned} \int_0^t dt &= \int_{[P]_{t_d}}^{[P]} \frac{([Ag^+]_i - [P]) + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}}{k_3[A]_0([Ag^+]_i - [P])} d[P] \\ t &= \int_{[P]_{t_d}}^{[P]} \frac{1}{k_3[A]_0} d[P] + \int_{[P]_{t_d}}^{[P]} \frac{\frac{k_{-2} + k_3}{k_2}}{k_3[A]_0([Ag^+]_i - [P])} d[P] \\ t &= \frac{[P] - [P]_{t_d}}{k_3[A]_0} - \frac{k_{-2} + k_3}{k_2 k_3[A]_0} \log \left| \frac{[P] - [Ag^+]_i}{[P]_{t_d} - [Ag^+]_i} \right| \end{aligned} \quad (26)$$

La ecuación (26) es una solución implícita. Más específicamente, (26) es la función inversa de  $P(t)$ . Evaluando el punto ( $t = -t_d, [P] = 0$ ), se obtiene de manera directa el tiempo muerto

$$t_d: \quad t_d = \frac{[P]_{t_d}}{k_3[A]_0} + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2 k_3[A]_0} \log \left| \frac{[Ag^+]_i}{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}} \right| \quad (27)$$



Dado que se necesita un modelo para  $[P]$  de manera explícita, se transformo la ecuación diferencial correspondiente a la solución implícita en la ecuación diferencial característica de la función  $W$  de Lambert.

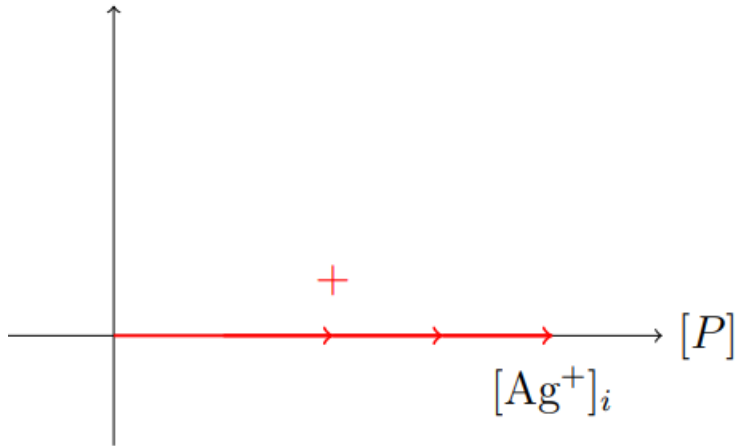
La ecuación diferencial (25) correspondiente a la solución implícita:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0([Ag^+]_i - [P])}{([Ag^+]_i - [P]) + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}}$$

definiendo  $\alpha = k_3[A]_0$  y  $\beta = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$  se llega a:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{\alpha([Ag^+]_i - [P])}{[Ag^+]_i - [P] + \beta} \quad (28)$$

La ecuación (28) es una ecuación diferencial autónoma, donde el punto singular o de equilibrio se da en  $\alpha([Ag^+]_i - [P]) = 0 \Leftrightarrow [Ag^+]_i - [P] = 0 \Leftrightarrow [P] = [Ag^+]_i$ . Como  $\forall t \in \mathbb{R}$ ,  $[P] < [Ag^+]_i$ ,  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$ , entonces  $\frac{d[P]}{dt} > 0$ , y el diagrama de fase es:



**Figura 3.** Tendencia de la ecuación diferencial, si  $t \rightarrow \infty$ ,  $[P] \rightarrow [Ag^+]_i$ .

De las propiedades de  $W$  de Lambert se la define como la función inversa de  $y = ze^z$ , es decir que dada la ecuación anterior y un valor fijo para  $y$ ,  $W(y)$  devuelve el valor de  $z$  que satisface la ecuación. Es decir:

$$\text{Si } ze^z = y \Leftrightarrow W(ze^z) = W(y) \Leftrightarrow z = W(y)$$

Y que la ecuación diferencial característica de  $W$ -Lambert es:

$$\frac{1+z}{z} dz = \frac{dy}{y} \quad (29)$$

La ecuación (29) es una E.D. lineal homogénea en  $y$ , pues:

$$\frac{1+z}{z} dz = \frac{dy}{y} \Leftrightarrow \frac{dy}{dz} = \frac{1+z}{z} y \Leftrightarrow \frac{dy}{dz} - \frac{1+z}{z} y = 0$$

Por lo cual si  $y_1$  es una solución, entonces  $c_1 y_1$  también lo es. Para convertir la ecuación (28) en la ecuación (29).

Se reescribe la ecuación (28) por medio de la sustitución  $z = \frac{[Ag^+]_i - [P]}{\beta} \Rightarrow dz = -\frac{d[P]}{\beta}$  y reemplazándolas en la E.D (28):

$$-\beta \frac{dz}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \alpha \frac{\frac{[Ag^+]_i - [P]}{\beta}}{\frac{[Ag^+]_i - [P]}{\beta} + 1} = \alpha \frac{z}{z + 1}$$

Separando las variables:

$$\frac{z+1}{z} dz = -\frac{\alpha}{\beta} dt$$

Solo falta que el segundo miembro de la E.D. sea el mismo de la ecuación (29), por lo cual:

$$-\frac{\alpha}{\beta} dt = \frac{dy}{y} \Leftrightarrow -\frac{\alpha}{\beta} t = \ln y + c$$

Por lo tanto, la sustitución faltante  $y = e^{-\frac{\alpha}{\beta} t}$  termina de convertir la ecuación (28) en la (29). Así, la solución de la ecuación (28) queda de la forma:

$$z = W(c_1 y)$$

Pero, dado que:

$$z = \frac{[Ag^+]_i - [P]}{\beta}$$

y

$$y = e^{-\frac{\alpha}{\beta} t}$$

se tiene:

$$\frac{[Ag^+]_i - [P]}{\beta} = W(c_1 e^{-\frac{\alpha}{\beta} t})$$

$c_1$  se encuentra con la confición inicial  $t = 0$  y  $[P] = [P]_{t_d}$ , así:

$$\frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta} = W(c_1)$$

$$\Leftrightarrow c_1 = W^{-1}\left(\frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta}\right) = \frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta} e^{\frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta}}$$

Por tanto, la concentración del producto de interés de manera explícita viene dada por:

$$[P] = [Ag^+]_i - \beta W\left(c_1 e^{-\frac{\alpha}{\beta} t}\right) \quad (30)$$

$$\text{siendo } \alpha = k_3[A]_0, \beta = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2} \text{ y } c_1 = \frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta} e^{\frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta}}.$$

#### Método 4

Para el método 4 se cumple la ecuación (30) y tomando a  $x = [\text{Ag}^+]_i$ ,  $y = \beta$ ,  $K = \frac{\alpha}{\beta}$ , se llega a:

$$[\text{P}] = x - yW(c_1 e^{-Kt}) \quad (31)$$

y reemplazando la ecuación (31) en la (1) se tiene:

$$A = \epsilon l \left( x + y \log \left| \frac{1 + \beta_j}{e^{-Kt} + \beta_j} \right| \right) + E \quad (32)$$

Tomando a  $K$ ,  $c_1$  fijos pero arbitrarios y a los vectores:

$$a = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} -W(c_1 e^{-Kt_1}) \\ -W(c_1 e^{-Kt_2}) \\ \vdots \\ -W(c_1 e^{-Kt_n}) \end{pmatrix}, \quad p = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$$

y definiendo  $C$  como  $C = (a \ b)$ , se logra construir la ecuación (13) y por consiguiente, se sigue que para  $K$ ,  $c_1$  existen únicos  $x = [\text{Ag}^+]_i$ ,  $y = \beta$ .

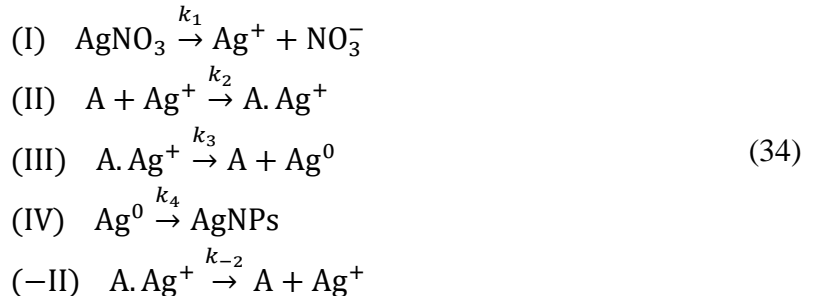
Variando  $c_1$  y  $\beta_j$ , se determinan  $x$  y  $y$  con la ecuación (33):

$$\begin{aligned} \mathbf{C}^T \mathbf{C} &= \begin{bmatrix} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} &= (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \mathbf{p} \end{aligned} \quad (33)$$

Basta definir las variables  $K$  y  $c_1$  positivas, y  $c_1 < 0.5$ .

#### Método 5

Considerar todas las velocidades de reacción. Esto permite obtener las concentraciones de todas las especies, separando los equilibrios químicos de las reacciones se llega a:



De manera ordenada, la tabla 3 representa los coeficientes de las especies  $y_j$  tomando como negativo cuando reaccionan y positivo cuando se producen. Se tiene:

**Tabla 2.** Arreglo ordenado de los coeficientes

Especie \ Reacción	I	II	III	IV	-II
$y_1 = \text{AgNO}_3$	-1	0	0	0	0
$y_2 = \text{Ag}^+$	1	-1	0	0	1
$y_3 = \text{NO}_3^-$	1	0	0	0	0
$y_4 = \text{A}$	0	-1	1	0	1
$y_5 = \text{A} \cdot \text{Ag}^+$	0	1	-1	0	-1
$y_6 = \text{Ag}^0$	0	0	1	-1	0
$y_7 = \text{AgNPs}$	0	0	0	1	0

Definiendo a  $\mathbf{r}_{ij}$  como la matriz de coeficientes de la especie  $j$  en la reacción  $i$ . Si para cada una de las reacciones se cumple la ley de velocidad elemental, las velocidades de reacción son:

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1[\text{AgNO}_3] \\
 r_2 &= k_2[\text{A}][\text{Ag}^+] \\
 r_3 &= k_3[\text{A} \cdot \text{Ag}^+] \\
 r_4 &= k_4[\text{Ag}^0] \\
 r_{-2} &= k_{-2}[\text{A} \cdot \text{Ag}^+]
 \end{aligned}$$

Siendo el vector columna  $\mathbf{r}_i := (r_i)$ . Y la matriz de coeficientes es:

$$\mathbf{r}_{ij} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Si  $\mathbf{y}$  es el vector de concentración, entonces el sistema de ecuaciones diferenciales a resolver es:

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i \quad \text{ligado a} \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{y}_0 \quad (35)$$

Para tal se toma a  $\mathbf{y} = [\text{AgNO}_3, \text{Ag}^+, \text{NO}_3^-, \text{A}, \text{A} \cdot \text{Ag}^+, \text{P}]$  la ecuacion (35) toma la forma:

$$\begin{pmatrix} \frac{d[\text{AgNO}_3]}{dt} \\ \frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} \\ \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} \\ \frac{d[\text{A}]}{dt} \\ \frac{d[\text{A} \cdot \text{Ag}^+]}{dt} \\ \frac{d[\text{P}]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 = k_1[\text{AgNO}_3] \\ r_2 = k_2[\text{A}][\text{Ag}^+] \\ r_3 = k_3[\text{A} \cdot \text{Ag}^+] \\ r_{-2} = k_{-2}[\text{A} \cdot \text{Ag}^+] \end{pmatrix}$$

Y se realiza una optimización para ajustar los parámetros  $k_1$  y  $k_2$ , manteniendo  $k_3$  constante y  $k_{-2} = k_2\beta - k_3$ . Los parámetros  $k_3$  y  $\beta$  son tomados de los modelos 3 y 4.

## 7 Resultados

Apoyado de las demostraciones que se construyeron en la metodología, se construyeron los diferentes modelos en la tabla 4.

**Tabla 3.** Modelos de la concentración de P

Método	Modelo
1	$[P] = e^{-kt}[P]_{t_d} + [Ag^+]_i(1 - e^{-kt})$
2	$[P] = [P]_{t_d} + \frac{ke^{-\kappa t_d}}{\kappa} [Ag^+]_i(1 - e^{-\kappa t})$
3	$[P] = [P]_{t_d} + \frac{k_3[A]_0}{\kappa} \log \left  \frac{[Ag^+]_i e^{-\kappa t_d} + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}}{[Ag^+]_i e^{-\kappa(t+t_d)} + \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}} \right $
4	$[P] = [Ag^+]_i - \beta W \left( c_1 e^{-\frac{\alpha}{\beta} t} \right)$
5	$\begin{pmatrix} \frac{d[AgNO_3]}{dt} \\ \frac{d[Ag^+]}{dt} \\ \frac{d[NO_3^-]}{dt} \\ \frac{d[A]}{dt} \\ \frac{d[A \cdot Ag^+]}{dt} \\ \frac{d[Ag^0]}{dt} \\ \frac{d[AgNPs]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \\ r_{-2} \end{pmatrix}$

siendo  $\alpha = k_3[A]_0$ ,  $\beta = \frac{k_{-2} + k_3}{k_2}$  y  $c_1 = \frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta} e^{\frac{[Ag^+]_i - [P]_{t_d}}{\beta}}$ .

En el análisis cinético de la formación de nanopartículas de plata, se utilizaron cuatro modelos diferentes para ajustar los datos experimentales de absorbancia en función del tiempo. Los modelos se evaluaron tanto para tiempos menores o iguales a 60 minutos como para todo el rango de tiempo disponible.

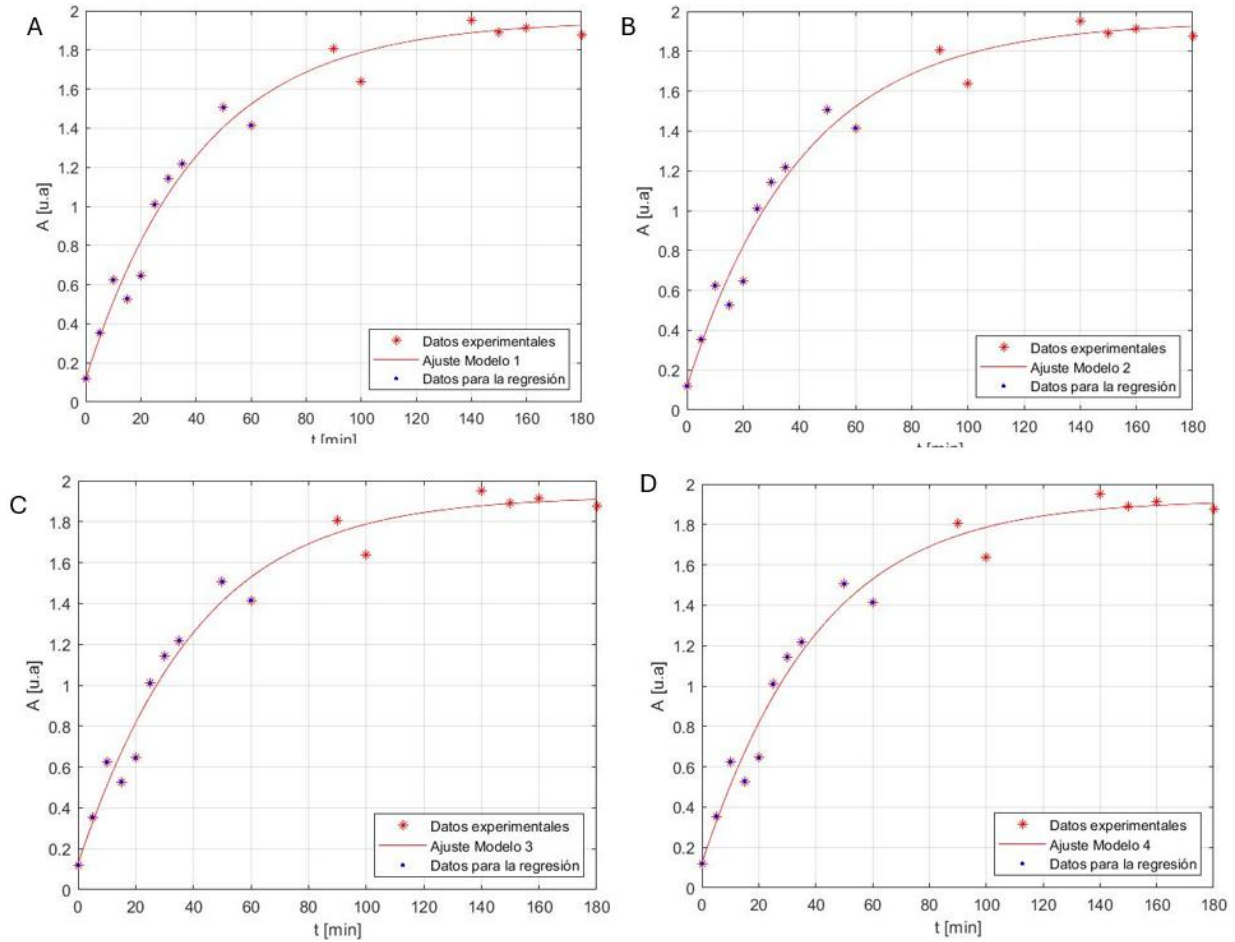
El primer modelo mostró que la concentración inicial de iones plata  $[Ag^+]_i$  es consistente, con valores muy cercanos para ambos rangos de tiempo (0.00137 M para  $t \leq 60$  minutos y 0.00136 M para  $t \geq 0$  minutos). La constante de velocidad  $k$  mostró ligeras variaciones, pero permaneció en el mismo orden de magnitud (aproximadamente 0.024 min<sup>-1</sup>). La concentración de productos en el tiempo de demora  $[P]_{t_d}$  y el tiempo muerto  $t_d$  también mostraron una buena consistencia,

indicando que el modelo es adecuado para diferentes intervalos de tiempo. La concentración de productos en el infinito  $[P]^\infty$  fue similar en ambos casos, sugiriendo que el modelo predice la formación final de nanopartículas.

En el segundo modelo, se observó una estabilidad similar en la concentración inicial de iones plata  $[Ag^+]_i$  para ambos rangos de tiempo. La constante de velocidad  $k$  y otros parámetros específicos del modelo (como  $\kappa$ ) se ajustaron adecuadamente a los datos experimentales, mostrando valores consistentes. Este modelo incorporó factores adicionales que capturan la dinámica de formación de nanopartículas de manera más detallada, lo que permitió un ajuste preciso de los datos experimentales.

El tercer modelo incluyó un término adicional que describe la influencia de una sustancia auxiliar en la formación de nanopartículas. La concentración inicial de iones plata  $[Ag^+]_i$  y otros parámetros clave mostraron una consistencia adecuada entre los dos intervalos de tiempo analizados. Este modelo logró capturar la complejidad de la cinética de formación de nanopartículas, proporcionando una representación del proceso.

El cuarto modelo se basó en una aproximación diferente, que incorpora un término de disminución exponencial para describir la formación de nanopartículas. La constante de velocidad  $k$ , así como otros parámetros específicos del modelo, mostraron ajustes adecuados para los datos experimentales en ambos rangos de tiempo. Este modelo resultó ser particularmente útil para describir el comportamiento asintótico de la formación de nanopartículas.



**Figura 4.** Regresión respecto a todos los modelos

**Tabla 4.** Regresión de los cuatro modelos

Variable	Método 1		Método 2		Método 3		Método 4	
	$t \leq 60\text{min}$	$t \geq 60\text{ min}$	$t \leq 60\text{min}$	$t \geq 60\text{ min}$	$t \leq 60\text{min}$	$t \geq 60\text{ min}$	$t \leq 60\text{min}$	$t \geq 60\text{ min}$
$[\text{Ag}^+]_i [\text{M}]$	0,00137	0,00136	0,00137	0,001365	0,001358	0,00135	0,00135	0,00135
$k [\text{min}^{-1}]$	0,02427	0,02451	0,0242	0,0245	*	*	0,0273	0,02714
$[\text{P}]_{\text{td}} [\text{M}]$	8,30E-05	8,34E-05	8,29E-05	8,34E-05	8,97E-05	9,02E-05	8,73E-05	8,982E-05
$t_d [\text{min}]$	2,56	2,57	2,56	2,57	2,92	2,95	2,81	2,92
$[\text{P}]_{\infty} [\text{M}]$	0,001376	0,00136	0,00137	0,00136	0,00135	0,00135	0,00135	0,00135
$\kappa [\text{min}^{-1}]$	*	*	0,0242	0,0245	0,0272	0,0272	*	*
$k_3 [\text{min}^{-1}]$	*	*	*	*	0,1064	0,1064	0,21532	0,21375



$\beta$ [M]	*	*	*	*	0,00351	0,00352	0,0083	0,0083
$[A]_0$ [M]	0,00106	0,00106	0,00106	0,00106	0,00106	0,00106	0,00106	0,00106
$r^2$	0,9488	0,9766	0,9488	0,9766	0,9495	0,9767	0,9495	0,9767
$r^2_{ajustado}$	0,9342	0,973	0,9342	0,973	0,9432	0,9751	0,9431	0,9751

Los resultados indican que todos los modelos cinéticos utilizados fueron capaces de ajustarse adecuadamente a los datos experimentales, con altos valores de  $R^2$  y  $R^2$  ajustado en todos los casos. Esto sugiere que los modelos seleccionados capturan efectivamente la dinámica de formación de nanopartículas de plata; la consistencia de los parámetros clave (como la concentración inicial de iones plata y la constante de velocidad) a lo largo de diferentes intervalos de tiempo.

**Tabla 5.** Regresión del quinto modelo

Variable	Método 5	
	Parámetros Método 3	Parámetros Método 4
$[Ag^+]_i$ [M]	0.001356	0.001356
$k$ [ $min^{-1}$ ]	0.001065	0.001065
$[P]_{td}$ [M]	0.003520	0.00839
$t_d$ [min]	44942.0	1687.94
$[P]_{\infty}$ [M]	1206591.47	45319.75
$\kappa$ [ $min^{-1}$ ]	0.10641	0.21375
$k_3$ [ $min^{-1}$ ]	4247.095	380.01
$\beta$ [M]	2.95	2.92
$[A]_0$ [M]	0.9641	0.9699
$r^2$	0.9585	0.9653
$r^2_{ajustado}$	0.032205357	0.027155905

El estudio de la cinética de formación de nanopartículas de plata se realizó utilizando dos métodos diferentes para ajustar los datos experimentales para construir el método 5 respecto a los parámetros de los métodos 3 y 4. Ambos métodos permitieron obtener parámetros clave de la reacción, proporcionando información sobre cómo varían las concentraciones de las especies involucradas a lo largo del tiempo.

Ambos métodos mostraron una excelente capacidad de ajuste, como se evidencia en los altos valores de  $R^2$  obtenidos. El Método 3 presentó un  $R^2$  de 0.9641 y un  $R^2$  ajustado de 0.9585, mientras que el Método 4 mostró un  $R^2$  de 0.9699 y un  $R^2$  ajustado de 0.9653. Estos valores indican que ambos modelos representan adecuadamente la cinética de la formación de nanopartículas de plata.

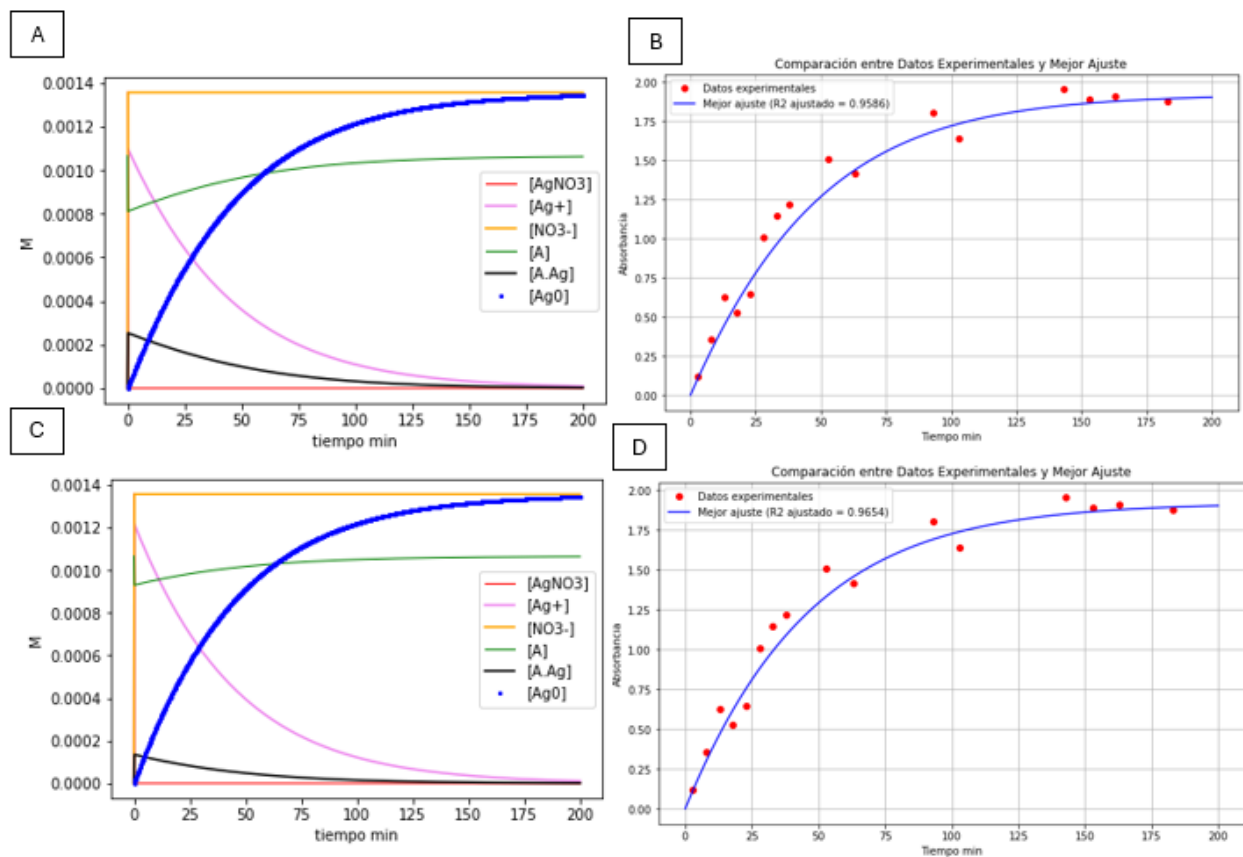


Figura 5. A. Resultado de la solución matricial de regresión de datos con el método 3. B. Regresión respecto a los datos experimentales según el modelo matricial de datos con el método 3. C. Resultado de la solución matricial de regresión de datos con el método 4. D. Regresión respecto a los datos experimentales según el modelo matricial de datos con el método 4

**Tabla 6.** Resumen de todos los metodos

Modelo	Ecuaciones	Parámetros
Suposición 1	$\frac{d[P]}{dt} = k[Ag^+]$	$k = 0.02451 \text{ min}^{-1}$
Método 1	$\frac{d[P]}{dt} = k([Ag^+]_i - [P])$	$k = 0.02451 \text{ min}^{-1}$ $[Ag^+]_i = 0.001365 \text{ M}$
Método 2	$\frac{d[P]}{dt} = k[Ag^+]_i e^{-\kappa(t+t_d)}$	$k = 0.02451 \text{ min}^{-1}$ $\kappa = 0.02451 \text{ min}^{-1}$ $[Ag^+]_i = 0.001365 \text{ M}$ $t_d = 2.57 \text{ min}$
Suposición 2	$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]}{[Ag^+] + \beta}$	$k_3 = 0.21375 \text{ min}^{-1}$ $[A]_0 = 0.001065 \text{ M}$ $\beta = 0.00839 \text{ M}$
Método 3	$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0[Ag^+]_i e^{-\kappa(t+t_d)}}{[Ag^+]_i e^{-\kappa(t+t_d)} + \beta}$	$k_3 = 0.10641 \text{ min}^{-1}$ $[A]_0 = 0.001065 \text{ M}$ $[Ag^+]_i = 0.001356 \text{ M}$ $\kappa = 0.02725 \text{ min}^{-1}$ $t_d = 2.95 \text{ min}$ $\beta = 0.003520 \text{ M}$
Método 4	$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[A]_0([Ag^+]_i - [P])}{([Ag^+]_i - [P]) + \beta}$	$k_3 = 0.21375 \text{ min}^{-1}$ $[A]_0 = 0.001065 \text{ M}$ $[Ag^+]_i = 0.001356 \text{ M}$ $\beta = 0.00839 \text{ M}$
Método 5	$\begin{pmatrix} \frac{d[AgNO_3]}{dt} \\ \frac{d[Ag^+]}{dt} \\ \frac{d[NO_3^-]}{dt} \\ \frac{d[A]}{dt} \\ \frac{d[A \cdot Ag^+]}{dt} \\ \frac{d[P]}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 = k_1[AgNO_3] \\ r_2 = k_2[A][Ag^+] \\ r_3 = k_3[A \cdot Ag^+] \\ r_{-2} = k_{-2}[A \cdot Ag^+] \end{pmatrix}$	$k_1 = 1687 \text{ min}^{-1}$ $k_2 = 45319 \text{ (M min)}^{-1}$ $k_3 = 0.21375 \text{ min}^{-1}$ $k_{-2} = 380.01 \text{ min}^{-1}$

### Modelo Matemático de la Cinética de Reacción

En este estudio, se evaluaron cuatro modelos cinéticos para describir la reducción de iones de plata utilizando datos experimentales obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis. Los resultados muestran que todos los modelos, independientemente de los puntos de datos considerados para la regresión, exhiben una conversión del 70% al 71%, lo que sugiere una consistencia en la capacidad de los modelos para representar la cinética de formación. Todos los modelos muestran coeficientes de correlación  $R^2$  elevados, lo cual es un parámetro útil para comparar las curvas de concentración observadas y las predichas por el modelo. Aunque un buen

ajuste visual es un indicio valioso, no es suficiente por sí solo para seleccionar un modelo físicamente consistente.

Los modelos más simples, como el Modelo 1 y el Modelo 2, fueron efectivos para representar la etapa inicial de nucleación, mostrando una alta correlación con coeficientes  $R^2$  superiores a 0.94. Sin embargo, su capacidad para capturar el mecanismo completo de la reacción fue limitada, lo que sugiere que estas formulaciones podrían simplificar en exceso la cinética real involucrada en la formación del producto.

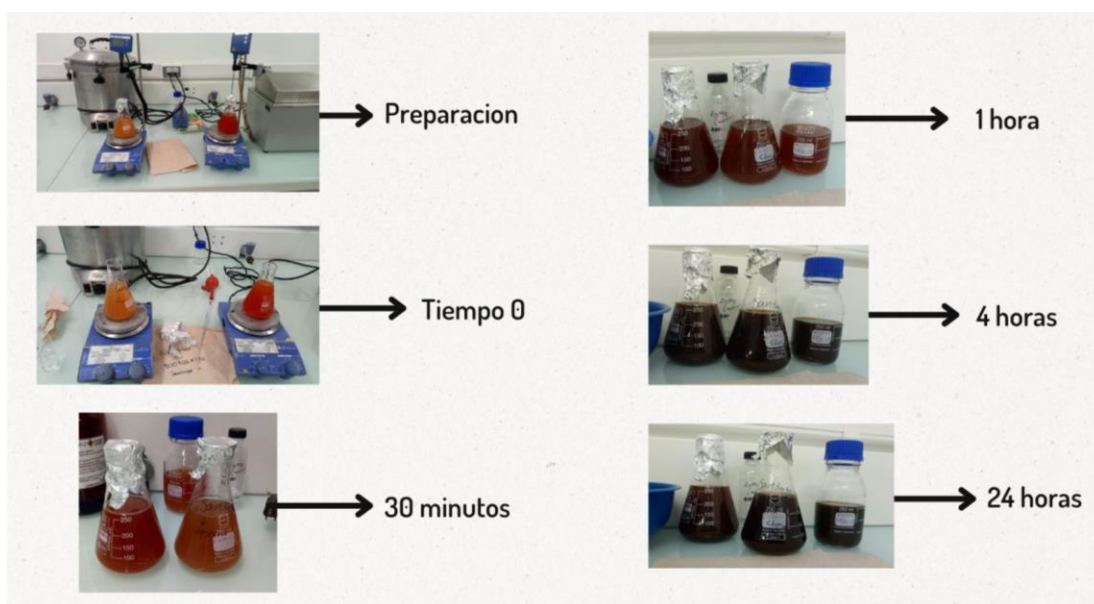
En el segundo modelo existen dos parámetros cinéticos importantes:  $k$  y  $\kappa$ . Aunque por definición son distintos, presentan las mismas unidades y magnitudes, lo cual es de esperarse, ya que  $k$  es la constante de velocidad para la formación del producto, y  $\kappa$  es la constante de velocidad con la que decaen los iones de plata.

En contraste, los Modelos 3 y 4, que incorporaron parámetros adicionales como la constante de velocidad de la reacción y una relación  $\beta$ ; proporcionaron una descripción más detallada del proceso. Estos modelos demostraron un ajuste mejorado con un  $R^2$  de 0.976 y arrojaron diferencias significativas en las constantes cinéticas entre ellos, especialmente en la constante de velocidad de la reacción 3 ( $k_3$ ), que mostró ser el doble en el Modelo 3 en comparación con el Modelo 4. Aun así, presentaron el mismo  $R^2$  dado que los datos para la regresión de estos modelos fueron obtenidos de experimentos deterministas, se esperaba que los parámetros cinéticos fueran únicos para los diferentes modelos planteados; por lo cual fue necesario plantear el Modelo 5 que integra las variaciones en la concentración de todas las especies químicas involucradas.

Al comparar los modelos 3 y 4, el modelo 4 se presenta como una versión más simple y compacta del proceso, siguiendo el principio de parsimonia, por lo que se recomienda su elección antes que el modelo 3. Sin embargo, en el modelo 2 se observó que los parámetros  $k$  y  $\kappa$  son equivalentes, lo que clarifica que estos parámetros constantes están asociados a la velocidad de formación del producto y se encuentran presentes en todas las representaciones exponenciales del tiempo en los modelos. Este criterio de selección reveló que el Modelo 4 incluye los parámetros encontrados en los Modelos 1 y 2 como casos particulares, sugiriendo así una estructura jerárquica en la descripción del fenómeno. Este hallazgo fortalece la interpretación de los resultados, ofreciendo una visión más completa y matemáticamente consistente del proceso de reducción de plata.

La demostración analítica de la existencia y unicidad de los parámetros cinéticos enfatiza la consistencia y validez física de los resultados de este estudio. Esto garantiza que los parámetros derivados sean robustos y no dependan significativamente del método de ajuste utilizado, siempre que el modelo y los datos representen el sistema real. Esto proporciona una gran confianza en la precisión del modelo cinético que describe la reducción de iones de plata y confirma su capacidad para capturar verdaderamente el comportamiento del sistema físico bajo estudio. En términos de elegir el modelo más apropiado, el modelo 4 surgió como la primera opción porque es capaz de capturar la complejidad del mecanismo de reacción sin perder precisión en la predicción de los parámetros cinéticos relevantes. Este enfoque, inspirado en procesos autocatalíticos, no sólo es consistente en todas las regresiones realizadas, sino que también proporciona una explicación física para el comportamiento observado.

### Caracterización visual



**Figura 6.** Variación de la coloración de la formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción de semilla de aguacate

La Figura 6 ilustra la evolución de la coloración durante la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). Inicialmente, las soluciones presentan un tono amarillo claro tras la combinación de polifenoles y iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ). Inmediatamente después de la preparación (Tiempo 0), se observa un leve cambio en la coloración, indicativo del inicio de la reducción de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ . A los 30 minutos, la solución adquiere un tono amarillo-marrón claro, señalando una formación continua

de AgNPs. Después de una hora, la coloración se vuelve marrón oscuro, reflejando una mayor concentración y crecimiento de las nanopartículas. A las 4 horas, el color intensifica aún más, indicando un avance significativo en la formación de AgNPs. Finalmente, tras 24 horas, la solución muestra un tono marrón muy oscuro, indicativo de que la mayoría de los iones  $\text{Ag}^+$  han sido reducidos a nanopartículas.

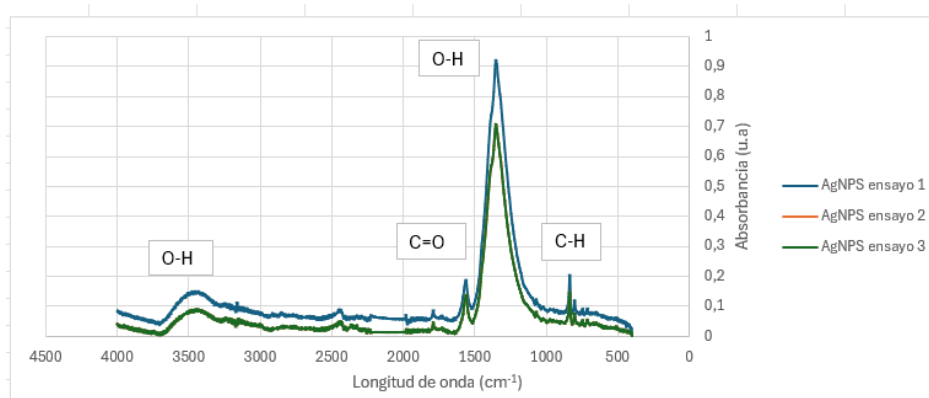
Durante la síntesis de nanopartículas de plata a partir de semillas de aguacate y nitrato de plata en presencia de hidróxido de sodio, el cambio de color observado se atribuye principalmente al fenómeno de resonancia de plasmones de superficie (LSPR). Este fenómeno es distintivo de metales nobles como la plata y se refiere a la vibración colectiva de los electrones de conducción en la superficie de las nanopartículas cuando son excitados por la luz incidente (Willets & Van Duyne, 2007a).

Al inicio, la solución puede presentar transparencia o una ligera turbidez debido a la dispersión de la luz por las partículas en suspensión, conforme las nanopartículas de plata se forman, la solución experimenta un cambio de color notable. Este cambio es un indicativo claro de la formación y el crecimiento continuo de las nanopartículas en la muestra. (Vanaja et al., 2013a). Para la plata, las nanopartículas típicamente absorben luz en el rango de azul y verde, lo que produce una solución que puede mostrar tonalidades amarillas, marrones o incluso rojizas, dependiendo del tamaño y la forma de las partículas presentes. (Gutiérrez, n.d.).

El color oscuro que se estabiliza, generalmente marrón, se debe a la formación de una distribución de tamaños de nanopartículas que absorben una amplia gama de longitudes de onda de luz visible. Esta estabilidad del color marrón oscuro indica que las nanopartículas han alcanzado un tamaño y una dispersión relativamente uniformes, y que la reacción ha alcanzado un punto de equilibrio donde ya no se forma una cantidad significativa de nuevas partículas (Boken et al., 2017).

Los resultados observados son consistentes con la literatura. Inicialmente, la solución presenta un tono amarillo claro, lo que indica el inicio de la reducción de iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) en presencia de polifenoles, se menciona que la resonancia de plasmones de superficie (LSPR) de las nanopartículas de plata es responsable de este fenómeno (Willets & Van Duyne, 2007b). Conforme avanza el tiempo, la solución adquiere un tono amarillo-marrón claro y luego un color marrón oscuro. Este cambio gradual en la coloración es un indicativo de la formación continua y el crecimiento de las nanopartículas de plata (Nowack, 2010; Vanaja et al., 2013b).

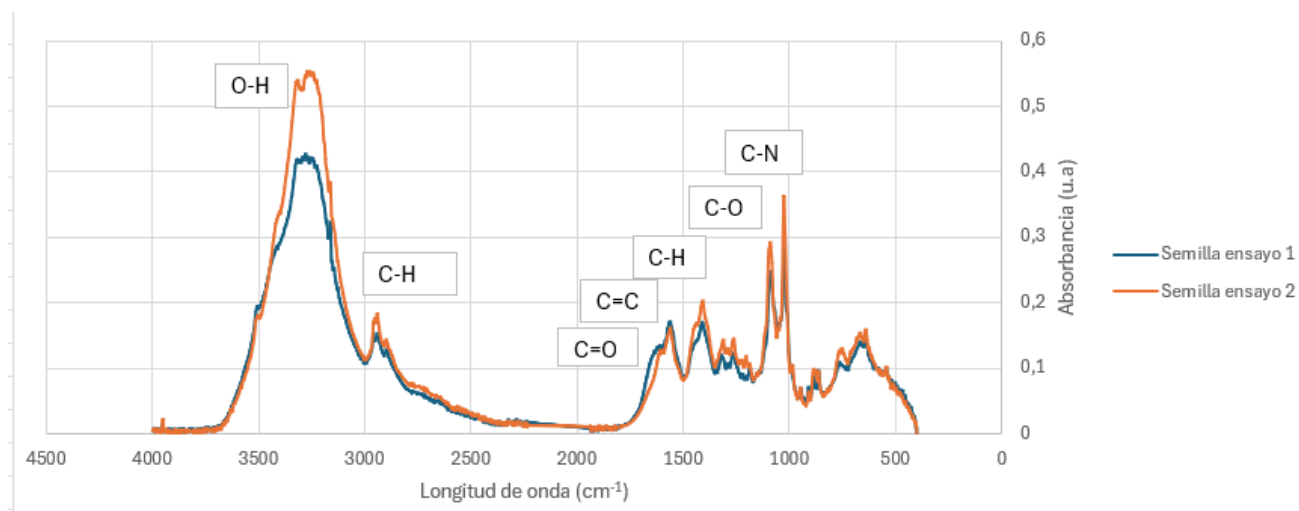
## FTIR con ATR



**Figura 7.** Ensayos FTIR AgNPS

En la Figura 7 se muestran los espectros FTIR de tres ensayos distintos de nanopartículas de plata (AgNPs) sintetizadas a partir del extracto de semillas de aguacate. Se identifican diversos grupos funcionales y se resaltan los picos más relevantes observados. Un pico destacado alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H, indicativo de la presencia de grupos hidroxilo típicamente encontrados en alcoholes o fenoles, sugiriendo su presencia en la superficie de las AgNPs. El pico a  $1700\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), sugiriendo la posible presencia de compuestos como aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos que podrían estar recubriendo las AgNPs. Los picos en la región de  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H, indicando la presencia de grupos metilo y metileno que podrían estar asociados con compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie de las AgNPs. Además, los picos alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de estiramiento del doble enlace carbono-carbono (C=C), sugiriendo la posible presencia de estructuras aromáticas o alquenos en la superficie de las AgNPs, posiblemente derivadas de los agentes reductores o estabilizantes utilizados durante la síntesis.

Otros picos observados alrededor de  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  podrían atribuirse a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O y C-N, respectivamente, indicando la posible presencia de compuestos como alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, aminas o amidas recubriendo las AgNPs. (Philip, 2010b; Princy et al., 2012).



**Figura 8.** FTIR semillas de aguacate

En la Figura 8, se presentan los espectros FTIR de las semillas utilizadas en dos ensayos diferentes, donde se identifican diversos grupos funcionales y se destacan los picos más relevantes. El pico a  $3400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H, característicos de los grupos hidroxilo presentes en los compuestos de las semillas. Estos grupos suelen encontrarse en alcoholes y ácidos carboxílicos, indicando posibles interacciones de hidrógeno intramoleculares o intermoleculares. En la región de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , se observan picos correspondientes a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H. Por ejemplo, los picos a  $2910$  y  $2877\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la vibración asimétrica y simétrica de los grupos metilo y metileno alifáticos, respectivamente, comúnmente presentes en compuestos orgánicos como hidrocarburos y lípidos.

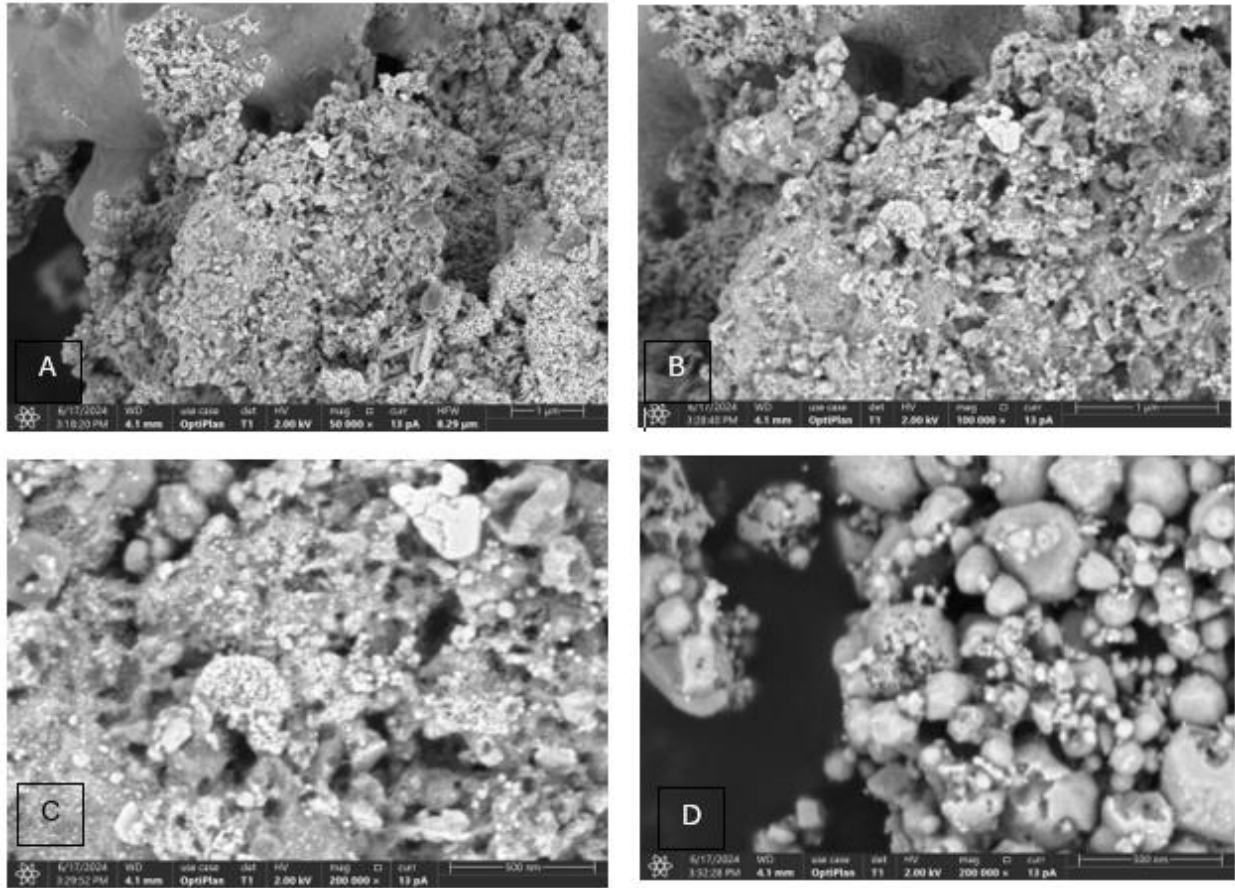
El pico a  $1700\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O), encontrado en aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y sus derivados. Los picos en la región de  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del doble enlace carbono-carbono (C=C), característico de compuestos aromáticos y alquenos, posiblemente relacionados con componentes como taninos o estructuras aromáticas conjugadas. El pico a  $1100\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-O, presente en alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos y ésteres. También se observan picos en  $1020$  y  $1083\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de estiramiento de CH<sub>2</sub>-OH y CHOH, respectivamente, relacionados con polisacáridos y celulosa. El pico a  $1050\text{ cm}^{-1}$  se asocia con la vibración de estiramiento del enlace C-N, típico de aminas y amidas, indicando la posible presencia de proteínas y compuestos nitrogenados en las semillas. Además de estos picos principales, se identifican otras bandas importantes que contribuyen a una caracterización detallada



del material analizado, como señales de deformación de grupos metilo (CH<sub>3</sub>) en 1425 y 1374 cm<sup>-1</sup>, vibraciones de anillos aromáticos conjugados entre 1000 y 1200 cm<sup>-1</sup>, bandas de sobretono en la región entre 2000 y 1800 cm<sup>-1</sup>, y bandas de deformación intensa fuera del rango en 680 y 750 cm<sup>-1</sup> (Kevin et al., n.d.; Lara-Valencia et al., 2018).

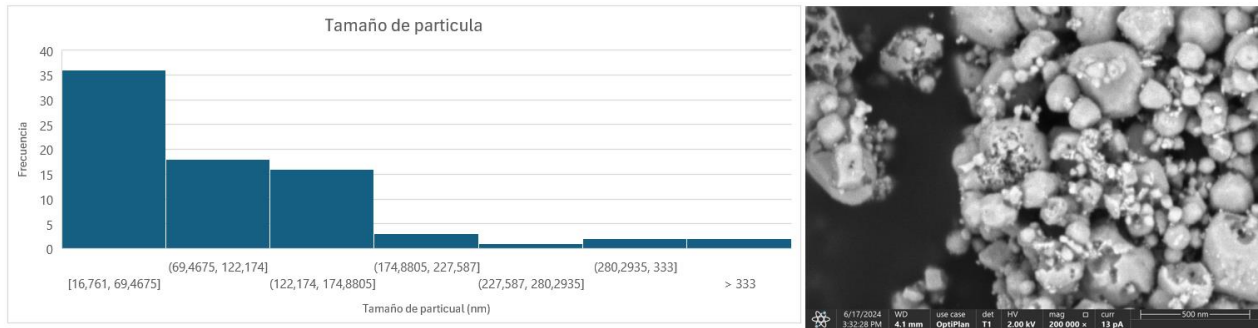
Los picos observados en los espectros FTIR de las nanopartículas de plata (AgNPs) son similares con los reportados en la literatura. Los picos alrededor de 3300 cm<sup>-1</sup> (vibración de estiramiento O-H), 1700 cm<sup>-1</sup> (vibración de estiramiento C=O), 2900 cm<sup>-1</sup> (vibración de estiramiento C-H), y 1600 cm<sup>-1</sup> (vibración de estiramiento C=C) coinciden con los picos identificados en diferentes artículos reportados que indican la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo, metilo, metileno y estructuras aromáticas en la superficie de las nanopartículas de plata, contribuyendo a su estabilización (Martinez-Gutierrez et al., 2010; Philip, 2010a). Las ligeras variaciones en las posiciones y las intensidades de estos picos pueden atribuirse a diferencias en la composición y la concentración de los extractos utilizados, así como a las condiciones específicas de síntesis empleadas en cada estudio.

## FESEM



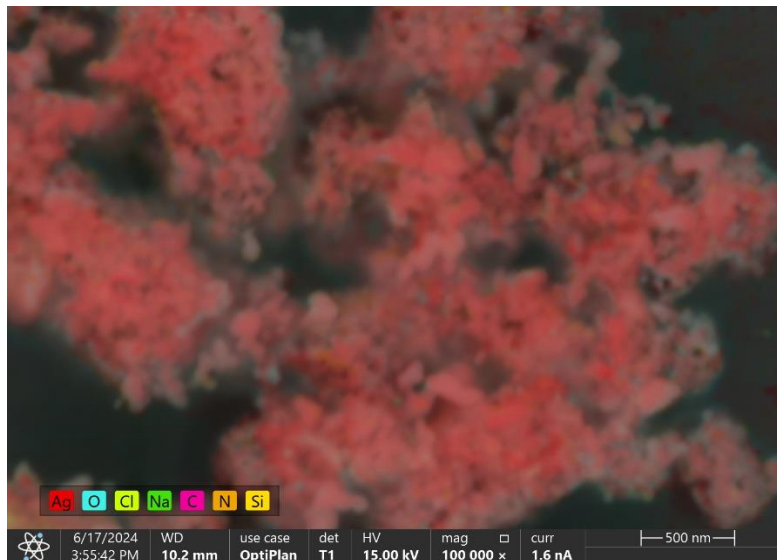
**Figura 9.** A. AgNPS con magnificación 50000x B. AgNPS con magnificación 100000x C. AgNPS con magnificación 200000x D. AgNPS con magnificación 200000x segunda región.

Las imágenes obtenidas por FESEM revelan la morfología y tamaño de las nanopartículas de plata (AgNPs) sintetizadas. En la Figura 9A, a una magnificación de 50,000x, se observan agregados de partículas con variados tamaños. La Figura 9B, ampliada a 100,000x, muestra con mayor detalle la morfología cúbica de algunas nanopartículas presentes en la muestra. La Figura 9C, a 200,000x de aumento, exhibe partículas individuales con una superficie rugosa y porosa distintiva. En la Figura 9D, también a 200,000x pero en una segunda región de la muestra, se confirma una distribución similar de nanopartículas, indicando homogeneidad en la forma y tamaño de las partículas sintetizadas.



**Figura 10.** Histogramas tamaños de AgNPs

Se observa que las AgNPs tienen predominantemente una forma cúbica con una superficie rugosa y porosa, mostrando tanto partículas individuales como agregados de diversas dimensiones. En la Figura 9, a diferentes ampliaciones (50,000x, 100,000x y 200,000x), se destacan las características estructurales de las nanopartículas, confirmando la uniformidad en forma y tamaño. Además, la Figura 10 complementa estos hallazgos al exhibir un histograma de distribución de tamaños, donde se evidencia que la mayoría de las nanopartículas tienen un tamaño entre 0.81 y 3.11 nm, con una proporción menor de partículas en rangos de tamaño mayores. Esta distribución sugiere un control efectivo sobre el proceso de síntesis, resultando en nanopartículas predominantemente pequeñas y bien distribuidas.



**Figura 11.** EDX de AgNPs

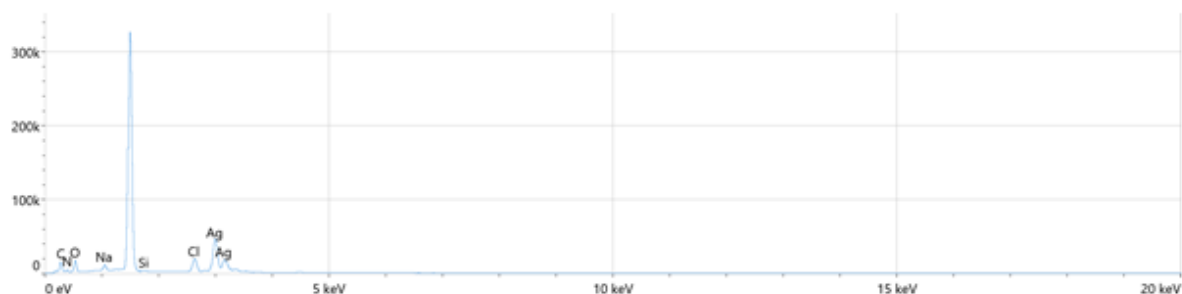
En la Figura 11 se presenta el análisis EDX de las AgNPs, proporcionando información sobre la composición elemental de la muestra. La imagen muestra una región analizada con

partículas distribuidas sobre un sustrato. El análisis EDX revela que la plata es el componente mayoritario en las nanopartículas, con un porcentaje atómico significativo en la muestra. Además, se detectaron otros elementos en menor proporción, tales como carbono, nitrógeno, oxígeno, sodio, y silicio, lo que puede indicar la presencia de impurezas o la adsorción de especies ambientales durante el proceso de síntesis.

**Tabla 7.** Porcentajes de átomos y peso del EDX de figura 11.

<b>Element</b>	<b>Atomic %</b>	<b>Weight %</b>
	<b>Region 1</b>	<b>Region 1</b>
C	10.7	2.8
N	8.5	2.6
O	36.7	13.0
Na	5.4	2.8
Si	1.9	1.2
Cl	6.4	5.0
Ag	30.4	72.5

En la Tabla 7, se presentan los porcentajes atómicos y de peso de los elementos detectados en una región de la muestra analizada. Los resultados revelan que la muestra está compuesta predominantemente por plata (Ag), con un porcentaje atómico de 30.4% y un porcentaje en peso de 72.5%. Otros elementos detectados incluyen carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), sodio (Na), silicio (Si) y cloro (Cl). Las concentraciones atómicas de estos elementos son: 10.7% para C, 8.5% para N, 36.7% para O, 5.4% para Na, 1.9% para Si y 6.4% para Cl. Los porcentajes en peso correspondientes son: 2.8% para C, 2.6% para N, 13.0% para O, 2.8% para Na, 1.2% para Si y 5.0% para Cl. Estos resultados son parecidos a los reportados por varios artículos en los cuales detaan la reducción y presencia de grupos funcionales que permiten tanto estabilizar las nanoarticulas como intermediarias del proceso de reducción para la formación del nanomaterial (Ovalle et al., n.d.).



**Figura 12.** Espectro de los átomos de EDX de la figura 9

La Figura 12 muestra el espectro EDX de las nanopartículas de plata (AgNPs), destacando los picos característicos de los elementos presentes en la muestra. El pico más prominente corresponde a la plata (Ag), confirmando su alta concentración en las nanopartículas. Además, se observan picos menores correspondientes a carbono, nitrógeno, oxígeno, sodio, y silicio.

Las imágenes obtenidas mediante FESEM destacan la formación de agregados de nanopartículas, indicativos de una interacción significativa entre las partículas. Esta interacción puede atribuirse a los agentes estabilizantes presentes en el extracto de semilla de aguacate, las micrografías revelan claramente la variabilidad en el tamaño de las nanopartículas de plata (AgNPs), reflejando la influencia de los componentes naturales utilizados en el proceso de síntesis. (Vanaja et al., 2013a), La heterogeneidad en el tamaño y la forma de las nanopartículas, que oscila entre 10 y 50 nm, es una característica significativa que puede influir notablemente en sus propiedades físicas y químicas.

## 9 Conclusiones

La cinética de reducción de los iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) tiene un impacto significativo en la formación y crecimiento de las nanopartículas de plata (AgNPs). Durante los ensayos experimentales, se observó que la velocidad de reducción influye directamente en el tamaño y distribución de las nanopartículas. Los resultados sugieren que las condiciones de síntesis, como la concentración del agente reductor, la temperatura, velocidad de agitación; son críticas para controlar la cinética de reducción y, por ende, pueden afectar las características finales de las nanopartículas.

El desarrollo del modelo matemático basado en el Método 4 proporcionó una descripción precisa de la velocidad de reacción y el proceso de formación de AgNPs, en comparación a los demás modelos planteados, que proporciona información del proceso pero no lo explican completamente. El modelo 4 destacó la importancia de factores como la concentración de polifenoles en el extracto de semillas de aguacate. La comparación de los datos experimentales con las predicciones del modelo mostró un buen ajuste, con valores altos de  $R^2$ , indicando que el modelo es eficaz para predecir la cinética de formación de nanopartículas bajo diversas condiciones. Este modelo puede ser utilizado como una herramienta para optimizar la síntesis de AgNPs en aplicaciones futuras.

La caracterización de las nanopartículas mediante técnicas como FTIR, FESEM y EDX reveló que las AgNPs sintetizadas a partir de semillas de aguacate presentan una morfología principalmente anisotrópica, con tamaños que varían entre 16 y 363 nm. El análisis EDX confirmó que la plata es el componente mayoritario, aunque también se detectaron pequeñas cantidades de otros elementos como carbono y oxígeno, posiblemente debido a la adsorción de compuestos orgánicos. La estabilidad de las nanopartículas fue corroborada por la persistencia del color marrón oscuro en la solución, indicando que han alcanzado un equilibrio estable.

## **10 Recomendaciones**

Es fundamental controlar y optimizar los parámetros del proceso de síntesis, incluyendo la concentración de reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción. Ajustes cuidadosos en estas variables pueden mejorar la uniformidad en el tamaño y forma de las nanopartículas, reduciendo así la polidispersidad observada. El monitoreo constante del proceso a través de técnicas como la espectroscopía UV-Vis permitirá observar la formación y el crecimiento de las nanopartículas en tiempo real. Este enfoque facilitará la identificación de condiciones óptimas de reacción, asegurando una producción eficiente y consistente de AgNPs de alta calidad.

## Referencias

- A Dictionary of Chemistry. (2008). *A Dictionary of Chemistry*.  
<https://doi.org/10.1093/ACREF/9780199204632.001.0001>
- Abbas, S., Nasreen, S., Haroon, A., & Ashraf, M. A. (2020). Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles from Plants and Application as Adsorbents for Naphthalene decontamination. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(4), 1016–1023.  
<https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2020.02.011>
- Abril Díaz, N., Antonio Bárcena Ruiz, J., Fernández Reyes, E., Galván Cejudo, A., Jorrín Novo, J., Peinado Peinado, J., Toribio Meléndez-Valdés, F., & Túnez Fiñana, I. (n.d.). 8. *Espectrofotetría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*.
- Ávila Quezada, G. D., Valles Aragón, M. C., & Mercado Meza, D. Y. (2023). Implicaciones bioéticas en la aplicación de nanopartículas de plata (AgNPs) para el manejo de fitopatógenos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 17(33), 1e–16e.  
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2024.33.69803>
- Boken, J., Khurana, P., Thatai, S., Kumar, D., & Prasad, S. (2017). Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 52(9), 774–820. <https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1312427>
- Bressani, R. (n.d.). *Consejo Nacional De Ciencia Y Tecnologia-Concyt-Secretaria Nacional De Ciencia Y Tecnologia-Senacyt-Fondo Nacional De Ciencia Y Tecnologia-Fonacyt-Universidad Del Valle De Guatemala-Uvg-"La Composición Química, Capacidad Antioxidativa y Valor Nutritivo de la Semilla de Variedades de Aguacate"*.
- Camino. (n.d.). *Facultad de Ciencias Efecto Del Sustrato En La Resonancia Plasmónica De Nanopartículas De Oro (Effect of the substrate on the plasmon resonance of gold nanoparticles)*.
- Casal, P., Tutor, B., Herrero, R., Luis, R.-J., & Pereira, B. (n.d.). *Universidade Da Coruña-Facultade De Ciencias Departamento De Química Física E Enxeñaría Química I Síntesis De Nanopartículas Con Propiedades Adsorbentes Mediante Métodos De Química Sostenible Synthesis Of Nanoparticles With Sorption*



*Propiedades By Green Chemistry Methods Síntese De Nanopartículas Con Propiedades Adsorbentes Mediante Métodos De Química Sustentable Memoria De Trabajo De Fin De Grado Junio 2015.*

Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., & Creus, A. H. (N.D.). *Nanopartículas Metálicas Y Plasmones De Superficie: Una Relación Profunda Metallic Nanoparticles And Surface Plasmons: A Deep Relationship*. [http://www.exeeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/67](http://www.exeeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/67)

de Dios Avila, N., Tirado-Gallegos, J. M., Rios-Velasco, C., Esquivel, G. L., Virgen, M. O. E., & Campos, O. J. C. (2023a). Compositional, structural and physicochemical properties of avocado seeds and their potential agro-industrial uses. *Ciencia Tecnologia Agropecuaria*, 24(1). [https://doi.org/10.21930/RCTA.VOL24\\_NUM1\\_ART:2607](https://doi.org/10.21930/RCTA.VOL24_NUM1_ART:2607)

De, N., González-Jiménez, A., & García, A. (2019). *Nanopartículas de plata como agente antibacteriano en infecciones óseas = Silver nanoparticles as antibacterial agents in bone tissue infections*. 5(1), 27–36. <https://doi.org/10.14201/fj2020512736>

Depeursinge, A., Racoceanu, D., Iavindrasana, J., Cohen, G., Platon, A., Poletti, P.-A., & Muller, H. (2010). Fusing Visual and Clinical Information for Lung Tissue Classification in HRCT Data. *Artificial Intelligence in Medicine*, ARTMED1118. <https://doi.org/10.1016/J>

Díaz Acosta, E. M., & Díaz Acosta, E. M. (2019a). Nanopartículas de plata: síntesis y funcionalización. Una breve revisión. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias y Nanotecnología*, 12(22), 0–0. <https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2019.22.60758>

Diaz, S. A. (2019). Ursidae: The Undergraduate Research Journal at the. *McNair Special Issue Article*, 6(2). <https://digscholarship.unco.edu/urjAvailableat:https://digscholarship.unco.edu/urj/vol6/iss2/4>

*El aguacate: el «oro verde» que provoca estragos ambientales | Foro Económico Mundial*. (n.d.). Retrieved June 29, 2024, from

<https://es.weforum.org/agenda/2020/03/el-aguacate-el-oro-verde-que-provoca-estragos-ambientales/>

Fernández Bueno, T. (n.d.). *Universidad de Sevilla Estudio de las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de plata.*

Gómez Garzón, M. (2018). *de Medicina y Cirugía.* 27(2), 75–80.  
<https://doi.org/10.31260/RepertMedCir.v27>

Gómez Villarraga, F. (n.d.). *Nanopartículas Metálicas Y Sus Aplicaciones.*

Hasani, M., Shariati-Rad, M., & Abdollahi, H. (2009). Application of soft- and hard-modelling approaches to resolution of kinetics of electron donor–acceptor complex formation of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone with imipramine in different solutions. *Analytica Chimica Acta*, 636(2), 175–182.  
<https://doi.org/10.1016/J.ACA.2009.01.049>

Hernández, A., Martín, R., Saldarriaga, F., Sierra, D. M., & Copete, E. (2018). *Potencialidades en la producción de aguacate Hass en el Departamento de Antioquia.*

Kevin, A. H., Miguel, N. U., & Javier, R. C. (n.d.). *@Limentech Ciencia Y Tecnología Alimentaria Extraction Of Powder Coloring From The Avocado Seed In Hass And Fuerte Varieties.*

Lara-García, C. T., Jiménez-Islas, H., Miranda-López, R., Lara-García, C. T., Jiménez-Islas, H., & Miranda-López, R. (2021). Perfil de compuestos orgánicos volátiles y ácidos grasos del aguacate (*Persea americana*) y sus beneficios a la salud. *CienciaUAT*, 16(1), 162–177. <https://doi.org/10.29059/CIENCIAUAT.V16I1.1483>

Lara-Valencia, V. A., Dávila-Soto, H., Moscoso-Sanchez, F. J., Figueroa-Ochoa, E. B., Carvajal-Ramos, F., Fernández-Escamilla, V. V. A., González-Álvarez, A., Soltero-Martínez, J. F. A., Macías-Balleza, E. R., & García-Enríquez, S. (2018). The Use Of Polysaccharides Extracted From Seed Of *Persea Americana* Var. Hass On The Synthesis Of Acrylic Hydrogels. *Química Nova*, 41(2), 140–150.  
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170156>

Latinoamericana, F., Sociales, C., Mendoza, M., Rodríguez-López, G. ;, & Luis, J. (2007). *Redalyc.La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso.*  
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=11502906>

- Liu, H., Zhang, H., Wang, J., & Wei, J. (2020). Effect of temperature on the size of biosynthesized silver nanoparticle: Deep insight into microscopic kinetics analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1011–1019. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.09.004>
- Okka, E. Z., Tongur, T., Aytas, T. T., Yilmaz, M., Topel, Ö., & Sahin, R. (2023). Green Synthesis and the formation kinetics of silver nanoparticles in aqueous *Inula Viscosa* extract. *Optik*, 294, 171487. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2023.171487>
- Paramelle, D., Sadovoy, A., Gorelik, S., Free, P., Hobley, J., & Fernig, D. G. (2014). A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*, 139(19), 4855–4861. <https://doi.org/10.1039/C4AN00978A>
- Philip, D. (2010). Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75(3), 1078–1081. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2009.12.058>
- Princy, G., Geoprincy, G., Vidhya Srri, B. N., Poonguzhali, U., Gandhi, N. N., & Renganathan, S. (2012). A REVIEW ON GREEN SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES. *Article in Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. <https://www.researchgate.net/publication/273625472>
- Ramos, C. A., Josep, J., & Rovira, R. (n.d.). *SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS A PARTIR DE EXTRACTOS DE RASPO DE UVA Memoria y Anexos Autor*.
- Rodríguez-Martínez, B., Romaní, A., Eibes, G., Garrote, G., Gullón, B., & del Río, P. G. (2022). Potential and prospects for utilization of avocado by-products in integrated biorefineries. *Bioresource Technology*, 364. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2022.128034>
- Shariati-Rad, M. (2020). Simple chemometrics estimation of absorptivity and concentration of silver nanoparticles. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 203, 103983. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOLAB.2020.103983>
- Subproductos agroindustriales y recursos autóctonos. Procesamiento y técnicas de análisis*. (2022). <https://repositorio.inta.gob.ar/handle/20.500.12123/11770>

- Sujitha, M. V., & Kannan, S. (2013). Green synthesis of gold nanoparticles using Citrus fruits (*Citrus limon*, *Citrus reticulata* and *Citrus sinensis*) aqueous extract and its characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *102*, 15–23. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.09.042>
- Vanaja, M., Gnanajobitha, G., Paulkumar, K., Rajeshkumar, S., Malarkodi, C., & Annadurai, G. (2013). Phytosynthesis of silver nanoparticles by *Cissus quadrangularis*: influence of physicochemical factors. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, *3*(1). <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-17>
- Willets, K. A., & Van Duyne, R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, *58*(Volume 58, 2007), 267–297. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.PHYSCHEM.58.032806.104607/1>
- Zaldivar-Ortega, A. K., Barrera-Jiménez, J. A., Cenobio-Galindo, A. de J., Pérez-Soto, E., Franco-Fernández, M. J., & Campos-Montiel, R. G. (2023). Potencial uso de la cáscara y semilla de aguacate como fuente de compuestos bioactivos con actividades funcionales para un desarrollo sustentable. *Boletín de Ciencias Agropecuarias Del ICAP*, *9*(18), 30–33. <https://doi.org/10.29057/icap.v9i18.9058>
- Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*, *5*(1). <https://doi.org/10.22201/CEIICH.24485691E.2012.1.45167>