



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO BASADO EN LA TÉCNICA
DE EMULSIFICACIÓN-DIFUSIÓN POR DESPLAZAMIENTO DE SOLVENTE
PARA OBTENER NANOPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO A PARTIR DE
MATERIAL DE RECICLAJE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. MAURICIO HERNÁNDEZ SALGADO

**DR. DAVID QUINTANAR GUERRERO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

| | |
|-------------------|--------------------------------------|
| Presidente | Dra. Helgi Helen Francisca Jung Cook |
| Vocal | Dra. Luz María Melgoza Contreras |
| Vocal | Dra. María Josefa Bernad Bernad |
| Vocal | Dr. Luis Fernando Olguín Contreras |
| Secretario | Dra. Elizabeth Piñón Segundo |

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Investigación y Posgrado en Tecnología Farmacéutica
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM

TUTOR

Dr. David Quintanar Guerrero

AGRADECIMIENTOS

Universidad Nacional Autónoma de México

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

Dr. David Quintanar Guerrero

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) Beca 597099

Proyectos PAPIIT 2019143, CONACYT CB 221629, CONACYT INFRA 251940,
PIAPI 001

M. en I.Q. Alicia del Real López, Microscopía Electrónica de Barrido

CONTENIDO

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| ÍNDICE DE FIGURAS | VI |
| ÍNDICE DE TABLAS | IX |
| ABREVIATURAS | X |
| RESUMEN | 1 |
| I. MARCO TEÓRICO | 3 |
| I.1. Residuos sólidos urbanos (RSU) | 3 |
| I.2. Generación de residuos sólidos urbanos en México | 6 |
| I.3. Plásticos | 8 |
| I.4. Poliestireno..... | 12 |
| I.4.1. Poliestireno expandido (EPS) | 14 |
| I.4.2. Métodos de reciclaje para productos de poliestireno | 16 |
| I.5. Nanotecnología | 18 |
| I.5.1. Nanopartículas poliméricas..... | 18 |
| I.5.2. Aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas de poliestireno..... | 31 |
| II. HIPÓTESIS..... | 32 |
| III. OBJETIVOS..... | 33 |
| III.1. Objetivo general | 33 |
| III.2. Objetivos particulares | 33 |
| IV. EQUIPOS Y MATERIALES | 34 |
| IV.1. Equipos | 34 |
| IV.2. Materiales | 34 |
| V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 35 |
| V.1. Preparación del poliestireno expandido | 36 |
| V.2. Preparación de NPs de EPS por la técnica de nanoprecipitación..... | 36 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| V.3. Preparación de NPs de EPS por la técnica emulsificación-difusión por desplazamiento de disolvente | 37 |
| V.4. Preparación de nanocápsulas (NCs) de poliestireno | 38 |
| V.5. Caracterización | 39 |
| V.5.1. Determinación del tamaño de partícula (TP) e índice de polidispersión (PDI) | 39 |
| V.5.2. Determinación del potencial zeta (PZ)..... | 39 |
| V.5.3. Determinación del rendimiento del proceso de preparación de nanopartículas | 39 |
| V.5.4. Análisis térmico | 40 |
| V.5.5. Microscopía electrónica de barrido..... | 40 |
| V.6. Diseño de experimentos (DoE)..... | 40 |
| V.7. Aplicación de las NPs como recubrimiento polimérico hidrofóbico | 42 |
| V.8. Incorporación de la suspensión optimizada de NPs en la preparación de placas de yeso | 42 |
| VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 44 |
| VI.1. Densificación de desechos de EPS | 44 |
| VI.2. Nanoprecipitación | 45 |
| VI.3. Emulsificación-difusión..... | 46 |
| VI.4. Diseño experimental I-óptimo | 50 |
| VI.4.1. Ajuste de modelo del diseño I-óptimo..... | 51 |
| VI.4.2. Comprobación de adecuación del modelo | 54 |
| VI.4.3. Trazado y optimización de la superficie de respuesta | 60 |
| VI.4.4. Optimización..... | 72 |
| VI.5. Nanocápsulas | 73 |
| VI.6. Microscopía electrónica de barrido | 74 |
| VI.7. Calorimetría diferencial de barrido | 76 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| VI.8. Uso de NPs de PS como recubrimiento polimérico en materiales de construcción | 78 |
| Incorporación de la suspensión optimizada de NPs en la preparación de placas de yeso..... | 80 |
| VII. CONCLUSIONES | 82 |
| VIII. PERSPECTIVAS | 83 |
| IX. REFERENCIAS | 84 |
| X. ANEXO | 94 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Generación de residuos sólidos urbanos en algunos países miembros de la OECD (en 2016, a menos que se indique lo contrario) (OECD, 2018). | 4 |
| Figura 2. Recuperación y disposición de los residuos sólidos generados en algunos países miembros de la OECD (en 2016, a menos que se indique lo contrario) (OECD, 2018). | 5 |
| Figura 3. Composición de los residuos sólidos urbanos, por tipo de residuos, producidos en México (2012). | 7 |
| Figura 4. Composición de los residuos sólidos urbanos valorizables en México (2012). | 8 |
| Figura 5. Porcentajes de reciclado de las siete categorías diferentes de plásticos (Seaman, 2012). | 12 |
| Figura 6. Estructura química del poliestireno (PS). | 13 |
| Figura 7. Obtención de estireno para la producción de PS. | 14 |
| Figura 8. Proceso de moldeo de materiales expansibles (Modificado de Viola et al., 2006). | 16 |
| Figura 9. Tipos de nanopartículas (NPs) poliméricas, (a) nanoesferas (NEs) y (b) nanocápsulas (NCs). | 19 |
| Figura 10. Representación esquemática de las diversas técnicas de preparación de NPs poliméricas (Modificado de Crucho & Barros, 2017). | 19 |
| Figura 11. Tipos de emulsiones (Brayner et al., 2013). | 21 |
| Figura 12. Metodología experimental. | 35 |
| Figura 13. Preparación de NPs a partir de EPS mediante la técnica de nanoprecipitación. | 37 |
| Figura 14. Preparación de NPs a partir de EPS mediante la técnica de emulsificación-difusión. | 38 |
| Figura 15. Densificación de EPS obtenido a partir de material de desecho, (a) antes y (b) después del tratamiento térmico. | 45 |
| Figura 16. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| concentraciones de polímero y estabilizante sobre el tamaño de partícula promedio (TP). EE difusión por destilación y ED difusión por dilución..... | 47 |
| Figura 17. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las concentraciones de polímero y estabilizante sobre el índice de polidispersión (PDI). EE difusión por destilación y ED difusión por dilución. | 48 |
| Figura 18. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las concentraciones de polímero y estabilizante sobre el rendimiento de proceso. EE difusión por destilación y ED difusión por dilución. | 49 |
| Figura 19. Gráfico de tamaño de partícula predicho vs tamaño de partícula real. . | 55 |
| Figura 20. Gráfico de residuales estudentizados externamente vs tamaño de partícula predicho. | 56 |
| Figura 21. Gráfico de índice de polidispersión predicho vs índice de polidispersión real..... | 57 |
| Figura 22. Gráfico de residuales estudentizados externamente vs índice de polidispersión predicho. | 58 |
| Figura 23. Gráfico de rendimiento predicho vs rendimiento real..... | 59 |
| Figura 24. Gráfico de residuales estudentizados externamente vs rendimiento predicho..... | 60 |
| Figura 25. Efecto de la concentración de polímero y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 62 |
| Figura 26. Efecto de la concentración de estabilizante y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 64 |
| Figura 27. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno. | 65 |
| Figura 28. Efecto de la concentración de estabilizante y tiempo de agitación sobre el índice de polidispersión (PDI). Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 67 |
| Figura 29. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de agitación sobre el índice de polidispersión (PDI). Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 68 |
| Figura 30. Efecto de la concentración de polímero y concentración de estabilizante sobre el rendimiento de proceso. Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 70 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 31. Efecto de la concentración de polímero y velocidad de agitación sobre el rendimiento de proceso. Gráficos de superficie 3D y contorno..... | 71 |
| Figura 32. Tamaño de partícula (TP), índice de polidispersión (PDI) y rendimiento como se derivan del modelo pronosticado RSM usando condiciones óptimas..... | 73 |
| Figura 33. Micrografías SEM obtenidas para formulación optimizada de NEs de PS a 5,000x y 7,500x..... | 75 |
| Figura 34. Micrografías SEM obtenidas para formulación optimizada de NCs de PS a 10,000x y 25,000x..... | 76 |
| Figura 35. Resultados del análisis por calorimetría diferencial de barrido para la caracterización de desechos de PS recuperado, EPS densificado térmicamente, la formulación optimizada de NPs de PS y NCs de PS. | 77 |
| Figura 36. Efecto de las NPs de PS como recubrimiento de ladrillo rojo sobre el porcentaje de absorción de agua..... | 79 |
| Figura 37. Efecto de la cantidad de suspensión incorporada a la preparación de placas de yeso sobre el porcentaje de absorción de agua. | 81 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Códigos de identificación, propiedades y algunas aplicaciones domésticas de la mayoría de los polímeros (Zare, 2013). | 10 |
| Tabla 2. Técnicas principales para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las NPs poliméricas (Crucho & Barros, 2017; Lin et al., 2014). . | 28 |
| Tabla 3. Criterios de clasificación para la evaluación de datos de índice de polidispersión (PDI)..... | 29 |
| Tabla 4. Criterios de clasificación utilizados para la evaluación de datos de potencial zeta (PZ). | 30 |
| Tabla 5. Factores para el método de preparación de nanopartículas. | 41 |
| Tabla 6. Corridas experimentales del diseño I-óptimo para la preparación de nanopartículas a partir de residuos de PS expandido..... | 41 |
| Tabla 7. Formulaciones para la preparación de placas de yeso con NPs de PS incorporadas. | 43 |
| Tabla 8. Corridas experimentales para la preparación de NPs de PS mediante el método de nanoprecipitación..... | 46 |
| Tabla 9. Respuestas experimentales del diseño I-óptimo para la preparación de nanopartículas a partir de residuos de PS expandido..... | 50 |
| Tabla 10. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el tamaño de partícula (TP) como variable de respuesta. | 52 |
| Tabla 11. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el índice de polidispersión (PDI) como variable de respuesta..... | 53 |
| Tabla 12. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el rendimiento como variable de respuesta..... | 54 |
| Tabla 13. Caracterización de NCs de PS y aceite mineral..... | 74 |

ABREVIATURAS

| | |
|----------------|----------------------------------------------------------------|
| AcOEt | Acetato de etilo |
| ANOVA | Análisis de varianza |
| EPS | Poliestireno expandido |
| MEK | Metil etil cetona |
| NCs | Nanocápsulas |
| NEs | Nanoesferas |
| NPs | Nanopartículas |
| OECD | Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos |
| PDI | Índice de polidispersión |
| PS | Poliestireno |
| PVA | Alcohol polivinílico |
| PZ | Potencial zeta |
| R ² | Coefficiente de determinación |
| RSM | Metodología de superficie de respuesta |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| T _g | Temperatura de transición vítrea |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TP | Tamaño de partícula |

RESUMEN

Con el objetivo de obtener una nueva alternativa para el tratamiento de residuos de poliestireno expandido (EPS), también conocido en nuestro país como unicel, el cual representa un serio problema ambiental tanto a nivel nacional como a nivel mundial, se desarrolló y optimizó una metodología basada en la técnica de emulsificación-difusión para la obtención de nanopartículas como producto de valor agregado con interesantes aplicaciones tecnológicas (recubrimientos y aditivos para materiales de construcción, encapsulación de aceites de interés en industrias como la cosmética y la alimentaria, entre otras). Se estableció un procedimiento para el tratamiento inicial del EPS recuperado a partir de diferentes fuentes de desecho (material de embalaje para equipos electrónicos, platos, vasos, materiales de construcción, etc.) el cual incluyó lavado, secado, tratamiento térmico y molido. La densificación de este material conlleva varias ventajas en cuanto a su almacenamiento, manejo, pesado y disolución por lo que preliminarmente se evaluaron diferentes métodos para la reducción del volumen del EPS. Se seleccionó el tratamiento por calentamiento en horno el cual permite reducir rápidamente el volumen del EPS hasta 20 veces el original. Posteriormente, se realizó la evaluación de los componentes de formulación y métodos de preparación. El acetato de etilo fue seleccionado como disolvente del EPS debido a que su bajo punto de ebullición permitía desplazarlo mediante destilación y recuperarlo para ser incorporado nuevamente en un posterior proceso de disolución. De entre diferentes estabilizantes estudiados se seleccionó el alcohol polivinílico pues fue aquel permitía obtener menores tamaños de partícula con distribuciones estrechas a concentraciones razonables. De entre los métodos evaluados para la preparación de nanopartículas poliméricas se seleccionó emulsificación-difusión por desplazamiento de disolvente mediante destilación debido a que fue el método que permitió incorporar una mayor cantidad de EPS en el proceso con los mayores rendimientos, obteniendo un producto altamente concentrado y estable. Para evaluar los efectos de las variables independientes sobre el tamaño de partícula, índice de polidispersión (PDI) y rendimiento de proceso se llevó a cabo un estudio con enfoque en el Diseño de experimentos (DoE). Los resultados experimentales obtenidos se ajustaron adecuadamente al modelo de

superficie de respuesta propuesto resultando idóneo para la optimización de una formulación que presentara el menor tamaño de partícula, el menor PDI y el mayor porcentaje de rendimiento del proceso. Los sistemas obtenidos se caracterizaron mediante dispersión dinámica de luz (DLS) para determinar tamaño de partícula, potencial zeta para evaluar estabilidad, microscopía electrónica de barrido para visualizar la morfología de las NPs y calorimetría diferencial de barrido para investigar cambios debido a tratamiento térmico. Una vez obtenida la formulación optimizada se evaluó la aplicabilidad del sistema nanoparticulado obtenido sobre materiales de construcción y su uso como modificadores en la absorción de agua. Para esto se aplicó la suspensión de NPs como recubrimiento polimérico sobre ladrillo rojo y, por otra parte, incorporándolo como un componente más en la preparación de placas de yeso calcinado evaluando su capacidad de absorción de agua mediante prueba de sumergimiento. En su uso como recubrimiento no se observó una disminución significativa de la absorción de agua posiblemente debido a la alta porosidad del sustrato seleccionado. Para el caso del uso en yeso calcinado se observó, que a mayor cantidad de suspensión incorporada, menor fue el porcentaje de humedad absorbida. Esto demostró la capacidad del sistema de disminuir la absorción debido a las propiedades hidrofóbicas del polímero. Finalmente, para demostrar la capacidad del proceso para incorporar componentes adicionales a la formulación, en este caso aceites que puedan presentar propiedades en diferentes campos tecnológicos, se prepararon nanocápsulas encapsulando aceite mineral como modelo. El resultado de microscopía electrónica de barrido (SEM) demostró que el proceso es adecuado y el EPS susceptible para la preparación de nanocápsulas (NCs) con morfología esférica lo que aumenta las posibilidades de aplicación del proceso propuesto.

I. MARCO TEÓRICO

I.1. Residuos sólidos urbanos (RSU)

La producción de desechos sólidos es una consecuencia inevitable de la actividad humana, y su gestión tiene un impacto directo en la salud de las personas y el medio ambiente. A nivel mundial, las personas están descartando cantidades cada vez mayores de desechos, y su composición es más compleja que nunca, a medida que se difunden los productos de plástico y de consumo. Los residuos sólidos urbanos (RSU) todos los materiales sólidos o semisólidos eliminados por fuentes residenciales y comerciales, excluidos los desechos peligrosos y las aguas residuales (Vergara & Tchobanoglous, 2012).

En la actualidad, se descartan más de mil millones de toneladas métricas de RSU en todo el mundo, y los pronósticos predicen que crecerá a 2.2 mil millones en 2025. La generación de desechos varía en función de la afluencia; sin embargo, las variaciones regionales y nacionales pueden ser significativas, al igual que las tasas de generación dentro de una misma ciudad. Los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) generan 572 millones de toneladas de desechos sólidos por año (figura 1). Los valores per cápita varían de 1.1 a 3.7 kg por persona por día con un promedio de 2.2 kg/cápita/día.

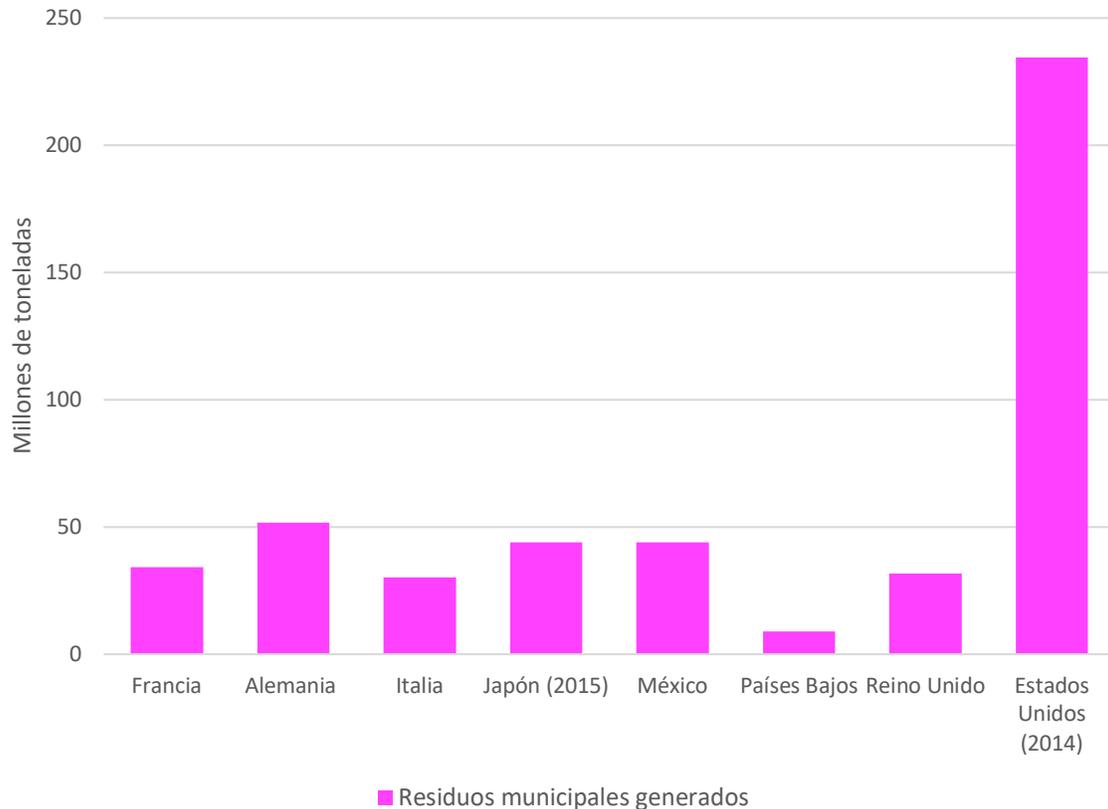


Figura 1. Generación de residuos sólidos urbanos en algunos países miembros de la OECD (en 2016, a menos que se indique lo contrario) (OECD, 2018).

El manejo de los RSU no solo es un problema ambiental, sino también un problema sociopolítico. El aumento de la generación de RSU en todo el mundo crea más problemas ambientales en diferentes países, particularmente en los países en desarrollo donde las ciudades no pueden gestionar los desechos debido a la falta de participación institucional, financiera, técnica, regulatoria, de conocimiento y pública (Ngoc & Schnitzer, 2009). La consecuencia es la degradación ambiental, causada por la eliminación inadecuada de los desechos. El impacto de los desechos eliminados tiene un efecto adverso significativo en la atmósfera, que incluye (a) la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas a través del lixiviado (Xiaoli *et al.*, 2007); (b) contaminación del suelo por contacto directo con los residuos o lixiviados (Prechthai *et al.*, 2008); (c) contaminación del aire por combustión de desechos (McKay, 2002); (d) propagación de enfermedades por diferentes vectores tales como pájaros, insectos y roedores (Pahren & Clark, 1987); (e) efectos adversos

sobre el medio ambiente y la salud humana (Giusti, 2009); (f) el olor en los vertederos y (g) la liberación incontrolada de metano por la descomposición anaeróbica de los desechos (Erkut *et al.*, 2008). Por lo tanto, no se niega el hecho de que la eliminación adecuada de RSU es una necesidad y una parte integral del medio ambiente urbano, la degradación de los recursos de la tierra y la planificación de la infraestructura urbana para garantizar un entorno humano seguro y saludable al tiempo que se considera la promoción de crecimiento económico sostenible. Las prácticas de manejo de MSW empleadas en los diferentes países hasta ahora son (a) vertederos, (b) incineración (c) compostaje, (d) reciclado o recuperación de desechos, y (e) quema abierta (figura 2).

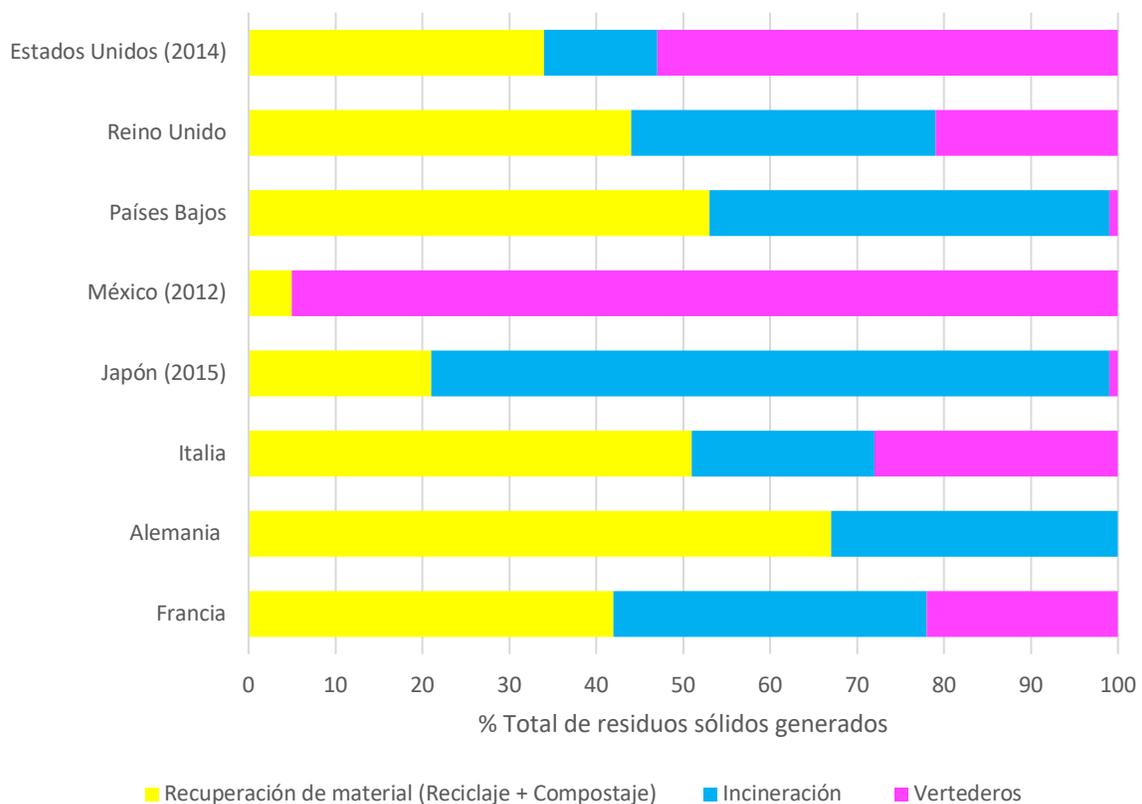


Figura 2. Recuperación y disposición de los residuos sólidos generados en algunos países miembros de la OCDE (en 2016, a menos que se indique lo contrario) (OECD, 2018).

I.2. Generación de residuos sólidos urbanos en México

De acuerdo con la información de la Base de Datos de Estadísticas del Sistema Nacional de Información Ambiental y Recursos Naturales (BADESNIARN), para el año 1997, en México se generaron alrededor de 29 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos, y en el año 2012 se reportaron alrededor de 42 millones de toneladas de desechos sólidos urbanos, con un incremento del 44% para el período de 15 años.

Los niveles de generación de desechos sólidos urbanos están estrechamente relacionados con la densidad de población, la urbanización y el desarrollo económico. Según el último censo nacional de población, generado en 2010, en México hay 112,336,538 habitantes, de los cuales alrededor de un tercio se ubica en el centro de México, donde se genera el 30% del total de residuos del país. Solo en la ciudad de México, la densidad de población es de 5,920 hab/km², mientras que la media nacional se sitúa en 57 hab/km². Respecto a la urbanización en México, más de 80 millones de personas viven en ciudades y áreas metropolitanas, el resto de la población, cerca de 32 millones de personas, están establecidas en áreas rurales (INEGI, 2010). Por esta razón, las zonas metropolitanas y las ciudades medianas contribuyeron con el 80% de los RSU generados en el país (SNIARN-SEMARNAT, 2013).

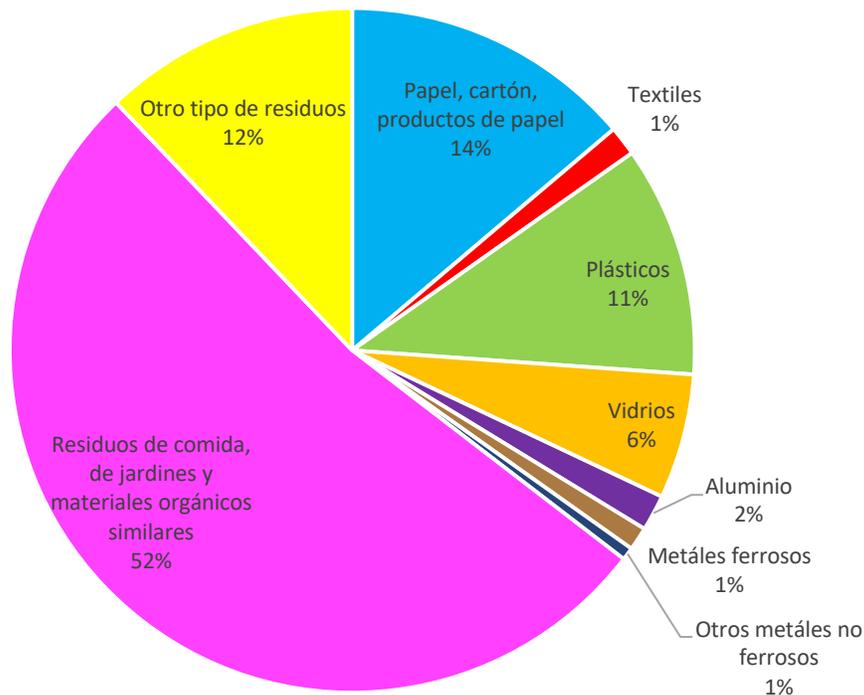


Figura 3. Composición de los residuos sólidos urbanos, por tipo de residuos, producidos en México (2012).

Según el Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales (INEGI, 2013), del volumen total reciclado en el país en 2012, el mayor porcentaje correspondió a papel, cartón y productos de papel (32%), seguido por el PET (15.8%), vidrio (13.8%), plásticos (9.2%), metales (7.6%) y los electrónicos y electrodomésticos (5.1%). Si se considera el volumen reciclado de cada tipo de residuo sólido con respecto a su volumen producido, los sólidos que más se reciclaron en 2012 fueron los metales (39%), el vidrio (23.5%) y el papel (14.7%). De los plásticos y textiles desechados sólo se recicla alrededor del 0.5% de cada uno de ellos (figura 4).

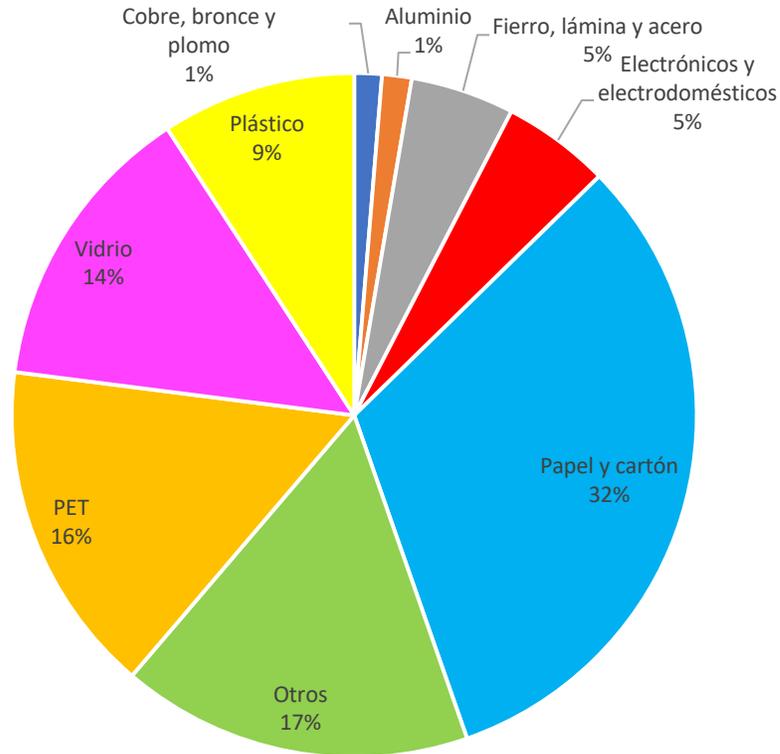


Figura 4. Composición de los residuos sólidos urbanos valorizables en México (2012).

I.3. Plásticos

Los materiales poliméricos se pueden clasificar como termoestables y termoplásticos. Los polímeros termoestables se refieren a la polimerización irreversible y este tipo de polímero se cura por reacción química o calor y se convierte en material insoluble e infusible. Los termoplásticos están formados por cadenas moleculares lineales y este polímero se reblandece al calentarse y se endurece cuando se enfría.

Los polímeros termoplásticos están representados por una amplia gama de materiales plásticos. Hay tres tipos de polímeros termoplásticos:

- i) Termoplásticos cristalinos, usualmente transparentes con cadenas moleculares que presentan una disposición regular. En comparación con otros tipos, estos polímeros tienen más resistencia al impacto mecánico.

Ejemplos de este tipo de polímeros son polipropileno (PP), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE).

- ii) Termoplásticos amorfos, generalmente transparentes con las moléculas dispuestas al azar. Ejemplos de este tipo de polímeros son cloruro de polivinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poliestireno (PS) y acrilonitrilebutadieno estireno (ABS).
- iii) Los polímeros semicristalinos presentan propiedades combinadas de polímeros cristalinos y polímeros amorfos. Los polímeros representativos de este grupo son poliéster tereftalato de polibutileno (PBT) y poliamida imida (PAI).

Debido a las propiedades ideales de los polímeros termoplásticos, tales como la resistencia a la corrosión, baja densidad, alta resistencia y diseño fácil de usar, el uso de plástico ha llegado a ser mucho más alto que el uso de aluminio u otros metales. Por ejemplo, la densidad es un parámetro muy importante porque revela información sobre la fuerza intrínseca de la construcción que se supone que debe crearse, como en el caso del refuerzo de lino cuando PP y LDPE son las mejores opciones (debido a su baja densidad) ya que su propósito es producir un compuesto que sea lo más ligero posible. La temperatura de transición vítrea (T_g) es otra característica importante cuando se estudian las propiedades mecánicas del polímero, ya que la flexibilidad de los polímeros amorfos se reduce drásticamente cuando se enfrían por debajo de la T_g . A estas temperaturas, no hay cambios dimensionales o movimientos segmentarios en el polímero. Además, las propiedades mecánicas son muy importantes en el caso de los polímeros termoplásticos, principalmente la resistencia a la tracción (importante para su rendimiento bajo tensión) y el módulo de tracción (la resistencia de los polímeros a la deformación elástica). Los principales polímeros termoplásticos y sus propiedades se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Códigos de identificación, propiedades y algunas aplicaciones domésticas de la mayoría de los polímeros (Zare, 2013).

| Código de resina | Descripción | Propiedades | Aplicaciones |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | Tereftalato de polietileno (PET) | Excelente barrera para el oxígeno, el agua y el dióxido de carbono | Botellas de bebidas gaseosas Embalaje a prueba de agua |
|  | Polietileno de alta densidad (HDPE) | Excelente resistencia a la mayoría de los disolventes Mayor resistencia a la tracción en comparación con otras formas de polietileno | Botellas de leche, aceite y detergente Juguetes y bolsas de plástico |
|  | Policloruro de vinilo (PVC) | Alta resistencia al impacto, claridad brillante, excelente rendimiento de procesamiento Resistencia a grasas, aceites y productos químicos | Bandejas de alimentos, película adhesiva, revestimientos, paquetes de ampolla |
|  | Polietileno de baja densidad (LDPE) | Dureza, flexibilidad y transparencia relativa (buenas propiedades de sellado térmico) | Revestimientos, envoltura retráctil, bolsas de ropa |
|  | Polipropileno (PP) | Baja transmisión de humedad Excelente claridad óptica en películas orientadas biaxialmente y envases moldeados por soplado y estiramiento | Contenedores, bolsas, tapas de botellas, alfombras, envoltorios de alimentos refrigerados |
|  | Poliestireno (PS) | Excelente barrera a la humedad para productos de vida útil cortos Baja densidad y alta rigidez en aplicaciones de espuma Baja conductividad térmica y excelentes propiedades de aislamiento en forma de espuma | Cubiertos de plástico, envases de protección para productos electrónicos, utensilios desechables |
|  | Otra | Dependiendo de la resina o combinación de resinas | Capas de barrera y embalaje personalizado. |

Un aumento continuo en el uso de plásticos ha llevado a aumentar la cantidad de plásticos que terminan en la corriente de desechos, lo que motiva un mayor interés en el reciclaje y la reutilización del plástico. Hay varias opciones para hacer esto, reutilización, reciclaje mecánico, reciclaje químico y reciclaje térmico:

- iv) *Reutilización.* Los ejemplos más comunes de reutilización son los envases de vidrio, donde las botellas de leche y bebidas se devuelven para su limpieza y uso. La reutilización no se practica ampliamente en relación con los envases de plástico; los productos de plástico en general tienden a descartarse después del primer uso. Sin embargo, hay ejemplos de reutilización en el mercado. Por ejemplo, varios fabricantes de detergentes comercializan sobres de recarga para líquidos de lavado en botella y suavizantes de telas. Los consumidores pueden rellenar y, por lo tanto, reutilizar sus botellas de plástico en el hogar, pero en todos estos casos, la reutilización de las botellas y envases de plástico no continúa durante mucho tiempo en las aplicaciones alimentarias (Hamad *et al.*, 2013).
- v) *Reciclaje mecánico.* También conocido como reciclaje físico. El plástico se muele y luego se reprocesa y se combina para producir un nuevo componente que puede ser o no el mismo que su uso original (Cui & Forsberg, 2003).
- vi) *Reciclaje químico.* El residuo polimérico vuelve a su componente aceite/hidrocarburo en los casos de poliolefinas y monómeros en el caso de poliésteres y poliamidas, que pueden usarse como materia prima para la producción de nuevos polímeros y la industria petroquímica, o en los polímeros puros utilizando disolventes químicos adecuados (Sasse & Emig, 1998).
- vii) *Reciclaje térmico.* Este método se refiere a la recuperación del contenido de energía del plástico. La forma más efectiva de reducir el volumen de materiales orgánicos que implica la recuperación de energía está

representada por la incineración. Este método es una buena solución porque genera energía considerable a partir de polímeros, pero no es ecológicamente aceptable debido al riesgo para la salud de sustancias tóxicas transportadas por el aire, por ejemplo, dioxinas (en el caso de metales pesados, polímeros que contienen cloro, carbono tóxico y radicales libres basados en oxígeno) (Grigore, 2017).

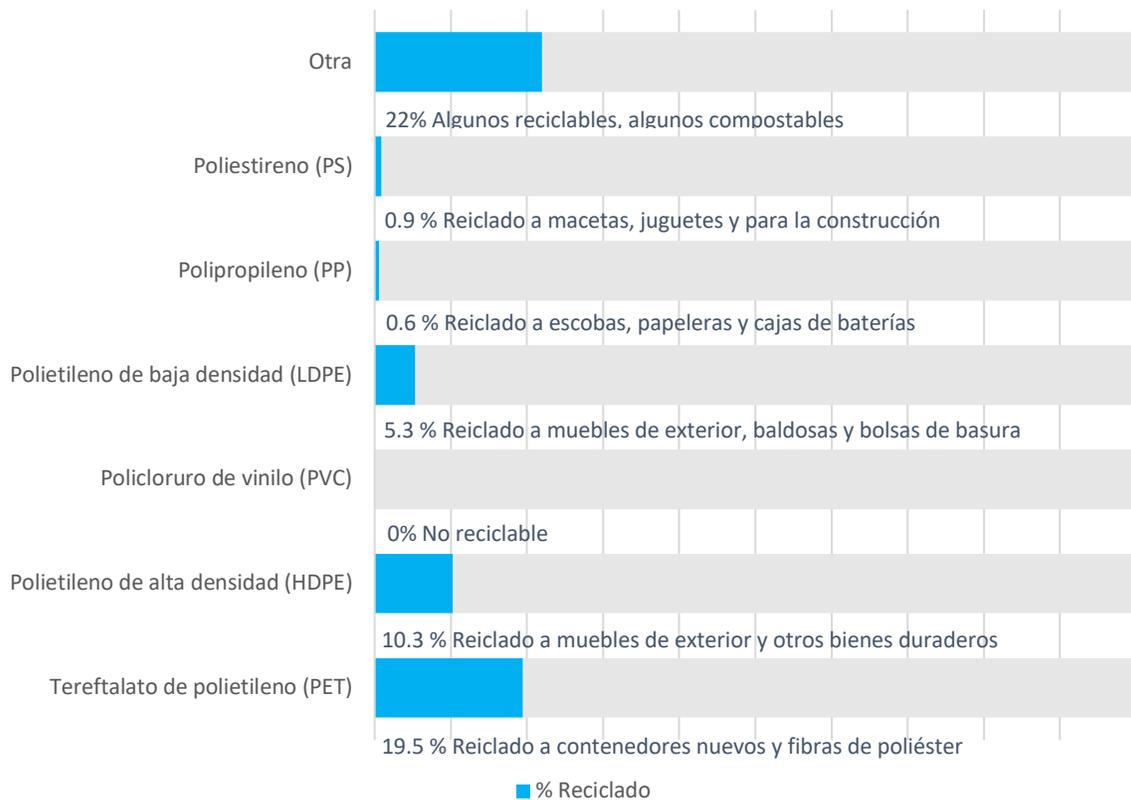


Figura 5. Porcentajes de reciclado de las siete categorías diferentes de plásticos (Seaman, 2012).

I.4. Poliestireno

El poliestireno (figura 6) es un polímero de estireno que fue desarrollado por primera vez por el químico alemán Eduard Simon en 1839 por destilación o por pirólisis de estoraque (Andrady & Neal, 2009). El estireno fue producido por primera vez a escala industrial en 1931 por las industrias IG Farben en Alemania y un poco más

tarde por Dow Chemical Company en EE. UU. Ambas compañías emplearon la deshidrogenación catalítica de etilbenceno, que sigue siendo el principal proceso utilizado en la actualidad (Wünsch, 2000) (figura 7).

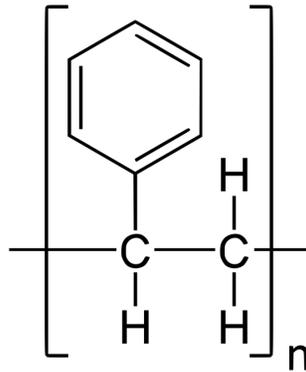


Figura 6. Estructura química del poliestireno (PS).

El poliestireno tiene una amplia variedad de aplicaciones que van desde empaquetado (Marsh & Bugusu, 2007) artículos manufacturados, construcción, aplicaciones médicas, hasta artes y artesanías, entre otros. Las formas comunes de poliestireno son ampliamente utilizadas en la industria del poliestireno de uso general (GPPS), poliestireno expandido (EPS), poliestireno de alto impacto (HIPS) y poliestireno sindiotáctico (SPS).

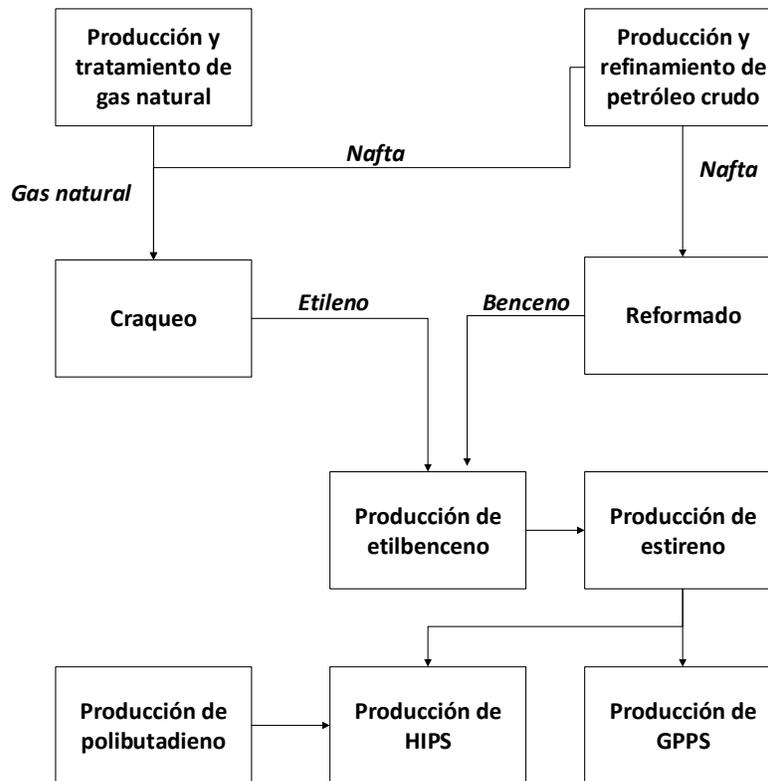


Figura 7. Obtención de estireno para la producción de PS.

Los envases de espuma de poliestireno son ampliamente utilizados en el servicio de alimentos y en el envasado de alimentos. Se puede evitar que los alimentos perecederos se echen a perder si se envasan en poliestireno. Los productos electrónicos se empacan en bandejas de entrada junto con material de soporte hecho de poliestireno que aísla y protege del daño durante el envío (Park *et al.*, 2003). El poliestireno extrudido (XPS), también conocido generalmente como espuma de poliestireno liviana, y (EPS) se han utilizado para tazas de café, bandejas, tazones, cajas de cartón, recipientes de comida para llevar, y para equipos o protección de instrumentos (Issam *et al.*, 2009; Thompsett *et al.*, 1995).

I.4.1. Poliestireno expandido (EPS)

El poliestireno expandido es uno de los principales productos de uso comercial que se obtiene tras el proceso de polimerización en suspensión, y cuya preparación que tiene lugar principalmente en tres fases: expansión, maduración y moldeo.

Expansión

Durante la primera fase, llamada expansión (o pre-expansión), el material reduce su densidad hasta que alcanza la necesaria para su aplicación final. Dentro de un equipo adecuado, las cuentas son calentadas a una temperatura alrededor de 100°C, más alta que la temperatura de transición vítrea del polímero y el punto de ebullición del agente de expansión (típicamente pentano). La ebullición del agente de expansión genera presión dentro de la cuenta de PS, incrementando su volumen.

Maduración

Al final de la expansión, se enfría el producto a temperatura ambiente. El agente de expansión y el gas dentro de las cuentas están, por lo tanto, sujetas a una caída en la presión ligada a su condensación. Es en esta fase que las cuentas son extremadamente inestables. Para balancear la presión interna a través de la difusión de aire dentro de la cuenta, es necesario conservar las cuentas expandidas por unas horas en un silo con paredes permeables.

Moldeo

El moldeo del EPS consiste en una expansión adicional en un volumen definido: el molde es llenado con cuentas pre-expandidas y maduras y calentadas con vapor. El agente de expansión, todavía presente en las cuentas, causa una expansión adicional del material dentro del molde. La presión generada por el agente de expansión, además, comprime las cuentas una contra otra causando su adhesión y, por lo tanto, sinterización. Al finalizar el moldeo, el producto se enfría y es sujeto a una nueva etapa de maduración (figura 8).

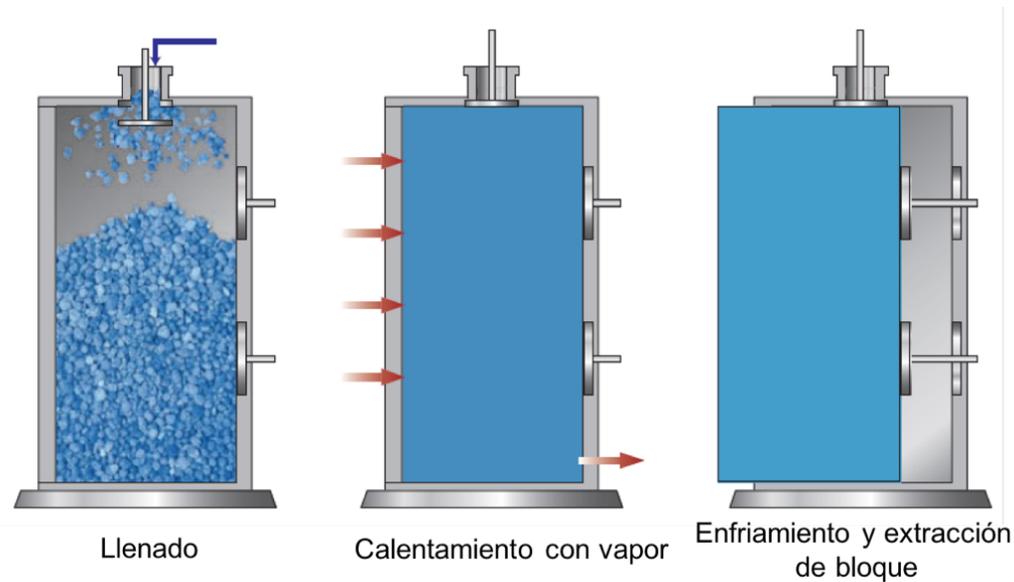


Figura 8. Proceso de moldeo de materiales expansibles (Modificado de Viola et al., 2006).

I.4.2. Métodos de reciclaje para productos de poliestireno

A continuación, se presentan algunos ejemplos de métodos desarrollados para el tratamiento de residuos de productos derivados del poliestireno.

Reciclaje mecánico

Poletto *et al.* (2011) evaluaron el potencial para el uso de poliestireno expandido reciclado y harina de madera como materiales para el desarrollo de compuestos plásticos de madera. Se examinaron los efectos de la carga de harina de madera y la adición del agente de acoplamiento sobre las propiedades mecánicas y la morfología de los materiales compuestos termoplásticos de madera. Además, se desarrolló una metodología para el reciclaje termo-mecánico de desechos de poliestireno expandido.

Reciclaje químico

Noguchi *et al.* (1998) desarrollaron un nuevo sistema de reciclaje de residuos EPS utilizando un disolvente natural. En su estudio, propusieron un nuevo sistema de

reciclaje de EPS, que utiliza un aceite de naranja, *d*-limoneno, ya que el agente reductor de EPS ha demostrado ser práctico. El limoneno reciclado se puede reutilizar al menos 10 veces.

Amianti & Botaro (2008) llevaron a cabo un nuevo método de reciclaje de residuos EPS. En su estudio, la muestra de impregnación se preparó mediante la disolución de EPS en una mezcla de acetona y ciclohexano. Esta investigación se realizó para identificar un nuevo material que sea económico, eficiente y de fácil aplicación, como parte del concreto impregnado con poliestireno, para reducir la permeabilidad de las superficies de concreto prefabricadas, reduciendo así la tasa de degradación y aumentando la durabilidad general.

Cella *et al.* (2018) desarrollaron un proceso de reciclaje de poliestireno por disolución en acetato de etilo donde evaluaron las propiedades térmicas, morfológicas, químicas y mecánicas del poliestireno virgen y reciclado. El proceso de reciclaje se llevó a cabo por disolución de poliestireno (extruido y cristal) en acetato de etilo, seguido de dos procesos para la eliminación del disolvente: vaporización por contacto directo con agua a 85 °C en un evaporador tubular y vaporización durante el proceso de extrusión. Para las muestras producidas por evaporación del disolvente en el evaporador tubular, prácticamente no hubo degradación en la cadena del polímero, ni reducción en la temperatura de transición vítrea. Para las muestras producidas por la evaporación del disolvente durante la extrusión, se observó una degradación de la cadena polimérica por reducción del peso molar y de la temperatura de transición vítrea.

Reciclaje térmico

Achilias *et al.* (2007) llevaron a cabo experimentos de pirólisis catalítica y no catalítica en un reactor de lecho fijo usando polímero modelo o productos de desecho comerciales como materia prima. La fracción líquida producida a partir de todos los experimentos de pirólisis consistió principalmente en el monómero de estireno y este se sometió a repolimerización sin ninguna purificación adicional.

I.5. Nanotecnología

El campo de la nanotecnología es una de las áreas más populares para la investigación y el desarrollo actuales en básicamente todas las disciplinas técnicas. Esto obviamente incluye ciencia y tecnología de polímeros e incluso en este campo las investigaciones abarcan una amplia gama de temas. Estas áreas incluyen, entre otras, biomateriales basados en polímeros, administración de fármacos en nanopartículas, partículas de miniemulsión, catalizadores de polímeros unidos a electrodos de células de combustible, películas de polímero autoensambladas capa a capa, nanofibras, litografía de impresión, mezclas de polímeros y nanocompuestos (Paul & Robeson, 2008). Las nanopartículas poliméricas (PNP) han atraído considerable interés en los últimos años debido a sus propiedades y comportamientos únicos como resultado de su pequeño tamaño (Crucho & Barros, 2017) .

I.5.1. Nanopartículas poliméricas

Las nanopartículas se pueden dividir en dos grupos principales: nanoesferas y nanocápsulas (figura 9). Las nanoesferas se consideran como partículas matriciales cuya masa total es sólida, mientras que las nanocápsulas están compuestas de un núcleo líquido o vacío rodeado por una capa sólida orgánica. Las nanoesferas y las nanocápsulas son generalmente esféricas, pero pueden encontrarse formas no esféricas. La obtención de los diferentes tipos de nanopartículas depende evidentemente de los métodos seleccionados para la preparación.

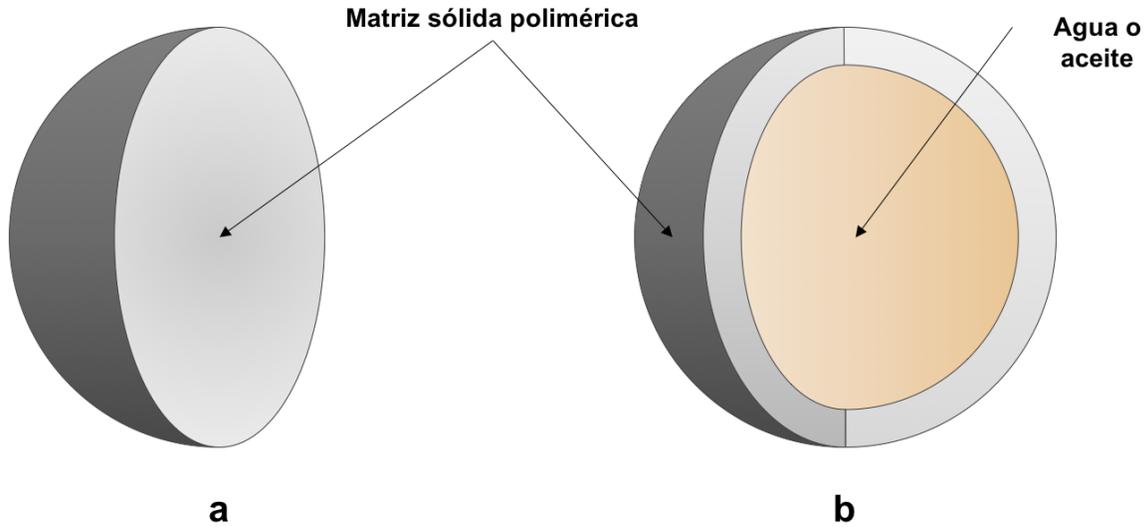


Figura 9. Tipos de nanopartículas (NPs) poliméricas, (a) nanoesferas (NEs) y (b) nanocápsulas (NCs).

I.5.1.1. Métodos para la preparación y fabricación de nanopartículas poliméricas

Las nanopartículas poliméricas se han sintetizado según los requisitos de su aplicación desarrollándose varios métodos de preparación los cuales se pueden dividir en dos grupos: los basados en la polimerización de monómeros y los que aprovechan los polímeros preformados (Brayner *et al.*, 2013) (figura 10).

Polimerización de monómeros

- Emulsión
- Mini emulsión
- Micro emulsión
- Polimerización interfacial
- Radical controlada/viva

Polímeros preformados

- Emulsificación-evaporación
- Emulsificación-difusión
- Salting-out
- Nanoprecipitación
- Diálisis
- Tecnología de fluidos supercríticos

Figura 10. Representación esquemática de las diversas técnicas de preparación de NPs poliméricas (Modificado de Crucho & Barros, 2017).

Para los métodos de polimerización, los monómeros se polimerizan para formar el polímero de encapsulación. Este proceso puede llevarse a cabo de dos maneras, ya sea mediante técnicas de polimerización en emulsión o polimerización interfacial (Pinto Reis *et al.*, 2006; Rao & Geckeler, 2011).

Sin embargo, se han reportado algunos inconvenientes que han limitado el uso de métodos de polimerización para la síntesis de nanopartículas poliméricas. No solo se obtienen la mayoría de PNP formados a partir de monómeros lentamente biodegradables o no biodegradables, sino que también se pueden generar subproductos no biocompatibles con estos métodos. Los residuos tóxicos tales como monómeros e iniciadores pueden persistir, lo que requiere un trabajo de purificación extensivo para dar como resultado un producto farmacéuticamente aceptable. Otro desafío es el requisito de que la polimerización por radicales libres o la luz ultravioleta desencadenen la polimerización, lo que impide la adición de proteínas o péptidos durante la polimerización. Teniendo en cuenta las limitaciones de las técnicas de polimerización, la atención se centra en describir los métodos que implican polímeros preformados, ya que muchos de los problemas implicados en los primeros métodos se pueden evitar.

Los métodos para la preparación de nanopartículas a partir de polímeros preformados se pueden clasificar a su vez en dos categorías: procedimientos de dos pasos que involucran la preparación de una emulsión (figura 11) seguido de la formación de las nanopartículas en el segundo paso del proceso, y los procedimientos de un paso que no requieren emulsificación para la formación de las nanopartículas (Brayner *et al.*, 2013).

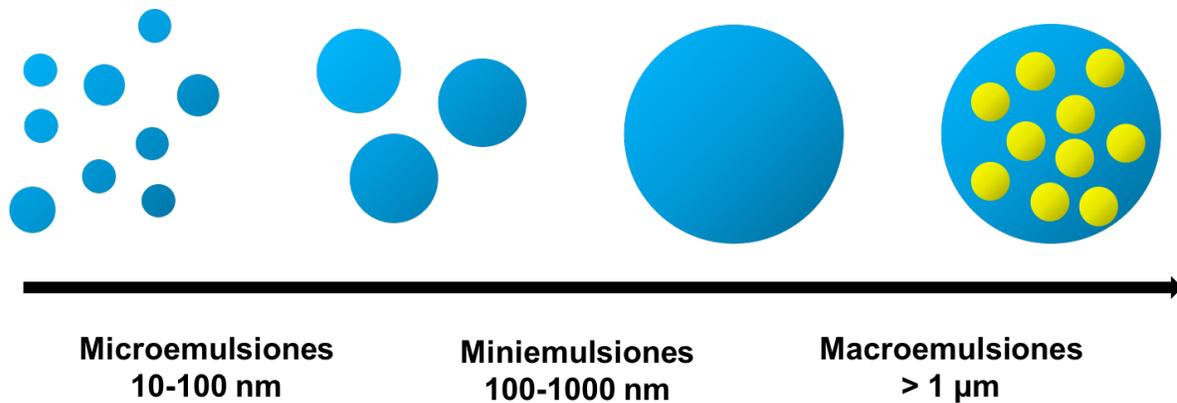


Figura 11. Tipos de emulsiones (Brayner et al., 2013).

Nanoprecipitación

El método de nanoprecipitación, también llamado desplazamiento de disolvente, fue desarrollado por primera vez por Fessi *et al.* (1989). El principio básico de esta técnica se basa en la deposición interfacial de un polímero después del desplazamiento del disolvente orgánico de una solución lipófila a la fase acuosa. El polímero se disuelve en un disolvente miscible en agua de polaridad intermedia y esta solución se agrega en una solución acuosa agitada de una sola vez, por etapas, gota a gota o por una velocidad de adición controlada (Mora-Huertas *et al.*, 2011). Debido a la rápida difusión espontánea de la solución de polímero en la fase acuosa, las nanopartículas se forman instantáneamente. Este proceso parece estar gobernado por el efecto Marangoni, en el que una disminución de la tensión interfacial entre las dos fases aumenta el área superficial debido a la rápida difusión y conduce a la formación de pequeñas gotas de disolvente orgánico (Sternling & Scriven, 1959). A medida que el disolvente difunde desde las pequeñas gotas, el polímero precipita en forma de nanocápsulas o nanoesferas. En general, la fase orgánica se agrega a la fase acuosa pero el procedimiento también se puede invertir sin comprometer la formación de nanopartículas.

La concentración de polímero, la velocidad de agitación y la cantidad y solubilidad de las fases de disolvente y antidisolvente pueden afectar el tamaño de las nanopartículas. Esta técnica se limita a disolventes miscibles en agua, no necesita

el uso de homogenizador o ultrasonificador, y puede ampliarse fácilmente para la producción industrial. Una desventaja del método de nanoprecipitación es la complejidad de seleccionar el disolvente, el antidisolvente y el polímero apropiados para producir de manera exitosa las nanopartículas (Amoabediny *et al.*, 2018).

Se ha reportado con anterioridad la preparación de nanopartículas de poliestireno mediante el método de nanoprecipitación. Higuchi *et al.* (2006) prepararon partículas hemiesféricas de tamaño submicrónico añadiendo un no disolvente (agua) a una disolución de poliestireno en tetrahidrofurano (THF), con la posterior evaporación del disolvente orgánico. Cuando la concentración de la solución de polímero fue mayor a 0.4 g/L, se formaron partículas esféricas. Por otra parte, se formaron nanopartículas semiesféricas cuando la concentración de polímero fue menor a 0.2 g/L. En otro trabajo, Rajeev *et al.* (2016) propusieron una estrategia para la conversión de residuos de poliestireno expandido en nanopartículas vía nanoprecipitación. En esta metodología el poliestireno fue disuelto en THF y esta solución es añadida a agua como no disolvente obteniendo nanopartículas de poliestireno de diámetro menor a 500 nm. Este estudio también investiga la influencia de varios parámetros de proceso como concentración inicial de poliestireno expandido, velocidad de agitación, proporción disolvente/agua en volumen y el tipo de disolvente utilizado para la nanoprecipitación, sobre el tamaño y distribución de tamaño de partícula.

Diálisis

Se rige por un mecanismo similar al descrito anteriormente para la técnica de nanoprecipitación, pero con una configuración experimental ligeramente diferente. En este método, se usan tubos de diálisis o membranas semipermeables con un límite de peso molecular (MWCO) adecuado como barrera física para el polímero (Rao & Geckeler, 2011). En general, el polímero se disuelve en un disolvente orgánico, se coloca dentro de la membrana de diálisis y se dializa contra un no disolvente. El desplazamiento del disolvente dentro de la membrana hace que la mezcla sea cada vez menos capaz de disolver el polímero. Además, un aumento en

la tensión interfacial da como resultado la agregación del polímero y conduce a la formación de una suspensión coloidal de nanopartículas.

La morfología y la distribución del tamaño de partícula obtenido se pueden modificar mediante varios parámetros experimentales, como el par disolvente/no disolvente, el MWCO de diálisis, la temperatura a la que se realiza el procedimiento, la concentración del polímero y la velocidad de mezcla del disolvente (Chronopoulou *et al.*, 2009).

Zhang *et al.* (2012) utilizaron una técnica de nanoprecipitación alternativa, es decir, la nanoprecipitación de diálisis, para generar nanopartículas de PS de hasta varios cientos de nanómetros de diámetro. Mostraron que tanto la concentración como la solubilidad del polímero en tres diferentes disolventes evaluados (N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida y THF) tienen efectos tremendos sobre el tamaño de las nanopartículas y las distribuciones de tamaño. Además, exploraron el efecto de la fuerza iónica (concentración de electrolitos) sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas, así como los potenciales zeta de las nanopartículas generadas.

Tecnología de fluidos supercríticos

El fluido supercrítico (SCF) o comprimido se ha empleado con éxito para la preparación de nanopartículas y micropartículas a partir de polímeros (Wang *et al.*, 2004). Un SCF es un fluido que se ha comprimido y calentado por encima de su temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c). En tales condiciones, sus propiedades fisicoquímicas son intermedias entre un gas y un líquido. Este es un nuevo estado de la materia, en el cual el fluido se comporta como un gas y también tiene la densidad típica de un líquido y, por lo tanto, sus propiedades de solvatación (Sanli *et al.*, 2012). El dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) es el SCF más utilizado porque tiene condiciones críticas leves, es abundante, de bajo costo, no inflamable, no tóxico y ambientalmente benigno.

Este método implica la solubilización del polímero en un fluido supercrítico, seguido de la expansión de la solución a través de una boquilla. El fluido supercrítico se evapora durante el proceso de “*spraying*”, dando como resultado la precipitación de las partículas de soluto. Este método produce nanopartículas puras ya que el soluto precipitado está libre de cualquier contenido de disolvente (Nimesh, 2013). Los SCF han surgido como una alternativa atractiva debido al uso de tecnología respetuosa con el medio ambiente, escalado fácil y reproducible, buen control de la homogeneidad estructural y producción de nanomedicinas de alta pureza (Elizondo *et al.*, 2012).

Emulsificación-evaporación de disolvente

El método de emulsificación-evaporación fue descrito por primera vez por Vanderhoff *et al.* (1979) y propuesto como una alternativa al proceso de polimerización de emulsificación para la producción de látex. Para este método, el polímero se disuelve primero en un solvente volátil. El diclorometano y el cloroformo han sido ampliamente utilizados en el pasado. Sin embargo, debido a su toxicidad, han sido reemplazados por acetato de etilo, que muestra un mejor perfil toxicológico y, por lo tanto, es más adecuado para aplicaciones biomédicas (Vauthier & Bouchemal, 2009). La solución orgánica resultante se emulsiona en la fase acuosa y la mezcla se procesa generalmente usando un tensioactivo y una homogeneización a alta velocidad o ultrasonido, produciendo una dispersión de gotas de tamaño nanométrico. Se forma una suspensión de nanopartículas por evaporación del disolvente, que se deja difundir a través de la fase continua de la emulsión (Vauthier & Bouchemal, 2009). El disolvente se evapora por agitación magnética continua a temperatura ambiente o a presión reducida, que es un proceso lento (Crucho & Barros, 2017). Después de que el disolvente se haya evaporado, las nanopartículas solidificadas pueden lavarse y recolectarse mediante centrifugación, seguido de liofilización para almacenamiento a largo plazo (Abdelwahed *et al.*, 2006).

Durante la última década, los métodos para la preparación de emulsiones con gotas a nanoescala se han desarrollado considerablemente debido a la mejora tecnológica de los dispositivos de emulsificación, lo que ha impulsado el desarrollo de la técnica

de evaporación del disolvente. Aunque este método es simple y versátil, solo se puede aplicar principalmente a fármacos liposolubles para el caso de nanopartículas de uso farmacéutico, requiere mucho tiempo y también existe la posibilidad de coalescencia de nanopartículas durante la evaporación (Crucho & Barros, 2017). Además, para la producción a escala, se prefieren los métodos alternativos que usan requerimientos de baja energía en la homogeneización, tales como el método de composición de inversión de fase (PIC).

Emulsificación-difusión de disolvente

El método de emulsificación-difusión de disolvente fue presentado por primera vez por Leroux *et al.* (1995). Consiste en la formación de una emulsión convencional o/w entre un disolvente parcialmente miscible en agua, que contiene el polímero, y una solución acuosa que contiene un agente tensioactivo. Para el éxito de este método, el disolvente del polímero y el agua se saturan mutuamente a temperatura ambiente para asegurar el equilibrio termodinámico inicial de ambos líquidos. La dilución posterior con una gran cantidad de agua induce la difusión del disolvente desde las gotitas dispersas a la fase externa, dando como resultado la formación de partículas coloidales. Tal proceso de difusión es más suave que la evaporación directa del disolvente orgánico de las gotas de tamaño nanométrico. En contraste con los métodos basados en la evaporación del disolvente, en esta técnica el tamaño de gota disminuye repentinamente en una escala de tiempo de milisegundos durante la difusión del disolvente (Moinard-Chécot *et al.*, 2008). Generalmente, las nanoesferas se producen por este método, pero las nanocápsulas se pueden obtener simplemente añadiendo una pequeña cantidad de aceite, por ejemplo triglicéridos de cadena media (Miglyol®), en la fase orgánica (Quintanar-Guerrero *et al.*, 1998; Quintanar-Guerrero *et al.*, 1997). Finalmente, dependiendo de su punto de ebullición, el disolvente puede eliminarse por evaporación o filtración.

Mangalara & Varughese (2016) desarrollaron un proceso para generar partículas de tamaño micro- y nanométrico a partir de PS expandido (EPS). El proceso utiliza D-limoneno para disolver los residuos de EPS. Ellos mostraron el uso de agua como un no disolvente para la recuperación de partículas micro y nano de PS basadas en

un método de emulsión-difusión. El alcohol polivinílico (PVA), un polímero hidrosoluble, se usó para estabilizar la emulsión aceite-agua y controlar el tamaño de partícula. Las partículas obtenidas se caracterizaron usando microscopía electrónica de barrido, FTIR y técnicas de dispersión dinámica de la luz. Se investigó el efecto de las concentraciones de PS y PVA, la velocidad de agitación y la relación de aceite a agua (o/w) sobre el rendimiento y el tamaño de partícula. El disolvente gastado se recuperó usando un proceso de destilación que se llevó a cabo junto con la emulsión-difusión.

La técnica de emulsificación-difusión presenta claras ventajas tales como altos rendimientos, facilidad de escalamiento, sin necesidad de homogeneizadores de alta presión o ultrasonidos, reproducibilidad lote a lote y eficiencias de encapsulación generalmente buenas (Quintanar-Guerrero *et al.*, 1997). Sin embargo, también hay desventajas. Por ejemplo, grandes volúmenes de agua a eliminar de la suspensión y posible pérdida de fármacos solubles en agua en la fase externa a lo largo de la etapa de emulsificación.

Salting-out

El procedimiento de emulsificación-difusión de disolvente puede considerarse como una modificación del método emulsificación-*salting-out* inversa (Ibrahim *et al.*, 1992). La principal diferencia proviene de la composición de la emulsión que se formula a partir de un disolvente miscible en agua (e. g. acetona), y un gel acuoso que contiene el agente salificante y un estabilizador coloidal. Los ejemplos de agentes salificantes adecuados incluyen electrolitos tales como cloruro de magnesio, cloruro de calcio o acetato de magnesio, y no electrolitos tales como sacarosa. La emulsificación se logra debido a un efecto Ouzo, sin emplear ninguna fuerza de alto corte (Ganachaud & Katz, 2005). La miscibilidad del disolvente y el agua se reduce saturando la fase acuosa, lo que permite la formación de una emulsión o/w a partir de las fases otrora miscibles. Se obtiene un efecto de salificación inversa por dilución de la emulsión o/w formada con un exceso de agua para promover la difusión del disolvente en la fase acuosa, lo que conduce a la precipitación del polímero disuelto en las gotas de tamaño nanométrico emulsionadas. El disolvente de polímero

restante y el agente salificante se eliminan por filtración de flujo cruzado (Konan *et al.*, 2002; Quintanar-Guerrero *et al.*, 1998). La condición de completa miscibilidad entre el disolvente orgánico y el agua no es esencial, pero simplifica el proceso de ejecución (Ibrahim *et al.*, 1992). Si no es el caso, existe la necesidad de una mayor proporción de volumen de agua/disolvente durante la formación de las nanopartículas.

La principal ventaja del método de *salting-out* es evitar el uso de disolventes clorados, que son peligrosos para el medio ambiente y para los sistemas fisiológicos. Las mayores desventajas son la aplicación exclusiva en encapsular fármacos lipofílicos y la necesidad de pasos intensivos de purificación debido al uso de sales. Este último puede ser responsable de los pocos informes que se han publicado en los últimos años que citan el método de *salting-out* (Crucho & Barros, 2017).

I.5.1.2. Caracterización de nanopartículas poliméricas

Las nanopartículas se caracterizan habitualmente en la bibliografía por tamaño, distribución de tamaño, morfología, propiedades de superficie, estabilidad, interacciones fármaco-polímero, etc. Las diversas técnicas involucradas en la caracterización fisicoquímica de las NPs poliméricas se resumen en la tabla 2.

Tamaño de partícula y morfología

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de imagen de superficie en la cual un haz de electrones interactúa con una muestra y genera diferentes señales, que reflejan la composición atómica y la morfología de la superficie (Herrera & Sakulchaichoen, 2016). Entre estas emisiones, SEM usa electrones retrodispersados y electrones secundarios emitidos por la muestra para construir la imagen tridimensional de la muestra analizada. Una vez que estos electrones escapan de la superficie de la muestra, típicamente son detectados por un detector fotomultiplicador centellador Everhart Thornley.

Tabla 2. Técnicas principales para la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las NPs poliméricas (Crucho & Barros, 2017; Lin et al., 2014).

| Técnica | Características fisicoquímicas analizadas |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Microscopía de fuerza atómica (AFM) | Tamaño y distribución de tamaño Forma Estructura Agregación Propiedades de superficie |
| Calorimetría diferencial de barrido (DSC) Dispersión dinámica de luz (DLS) Espectroscopía de fluorescencia | Estado fisicoquímico y posible interacción entre fármacos y polímeros Distribución de tamaño hidrodinámico Concentración crítica de asociación Contenido de fármacos Liberación de fármacos <i>in vitro</i> |
| Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) Espectroscopía de infrarrojo (IR) Espectrometría de masas (MS) | Contenido de fármacos Liberación de fármacos <i>in vitro</i> Análisis de grupos funcionales Peso molecular Composición Estructura Propiedades de superficie |
| Microscopía óptica de barrido de campo cercano (NSOM) Resonancia magnética nuclear (NMR) | Tamaño y forma de nanomateriales Estructura Composición Pureza Cambio conformacional |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM) | Tamaño y distribución de tamaño Forma Agregación |
| Microscopía de efecto túnel (STM) | Tamaño y distribución de tamaño Forma Agregación |
| Microscopía electrónica de transmisión (TEM) | Tamaño y distribución de tamaño Heterogeneidad de forma Agregación |
| Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) Potencial zeta | Composición elemental y química en superficie Estabilidad referente a la carga de superficie |

Una técnica que se usa ampliamente en la determinación del tamaño de nanopartículas poliméricas en solución es la dispersión dinámica de luz (DLS), que

también se conoce como espectroscopía de correlación de fotones (PCS). En un experimento DLS, una suspensión coloidal se ilumina con una luz láser monocromática que se dispersa en un detector de fotones (Kaszuba *et al.*, 2008). Debido al movimiento browniano de las partículas, la intensidad de luz dispersa detectada fluctúa en el tiempo, y esto está relacionado con el tamaño de partícula con la ayuda de una función de autocorrelación (Lim *et al.*, 2013). Con base en la ecuación de Stokes-Einstein, se puede obtener el diámetro hidrodinámico. Para partículas esféricas la relación es la siguiente:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t}$$

donde D_h es el diámetro hidrodinámico, η es la viscosidad relativa del disolvente, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y D_t es el coeficiente de difusión traslacional (esto es lo que se mide con DLS). Una de las principales ventajas de DLS es que proporciona información sobre toda la población de partículas en la corta duración del experimento. Sin embargo, tiene una utilidad limitada para determinar la forma de la partícula porque DLS supone que todas las partículas son de naturaleza esférica. Además, como las partículas más grandes dispersan más luz que las más pequeñas, incluso pequeñas cantidades de agregados o partículas de polvo podrían desplazar la distribución del tamaño de partículas a valores más grandes. Por lo tanto, uno debe tener cuidado al interpretar la información de tamaño de los experimentos de DLS.

Tabla 3. Criterios de clasificación para la evaluación de datos de índice de polidispersión (PDI).

| Distribución de dispersiones por Müller (2014) | |
|-----------------------------------------------------------|------------|
| Forma de dispersión | PDI |
| Monodispersión | 0.03-0.06 |
| Dispersión estrecha | 0.10-0.20 |
| Amplia dispersión | 0.25-0.50 |
| Datos no evaluables | >0.50 |

Propiedades de superficie y estabilidad

El análisis de potencial zeta se usa de forma rutinaria para determinar la carga superficial y la estabilidad de una suspensión coloidal de nanopartículas poliméricas, es decir, en qué grado se producirá la agregación a lo largo del tiempo. Además, también es un factor clave que influye en el destino *in vivo* de las NPs, por ejemplo para interacciones con membranas celulares. La carga superficial de la partícula se determina midiendo el potencial zeta de una suspensión, que generalmente se realiza por el método de electroforesis bien conocido (Tantra *et al.*, 2010). El principio básico implica medir la movilidad electroforética de partículas cargadas bajo un potencial eléctrico aplicado. El potencial está relacionado con la movilidad electroforética (μ) por la ecuación de Henry:

$$\mu = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\eta_0} f(kr)$$

donde ε es la constante dieléctrica, η_0 es la viscosidad del medio y $f(kr)$ se refiere a la función de Henry. El potencial zeta (ζ) representa una medida de la estabilidad de una suspensión coloidal. Los valores entre -30 mV y +30 mV indican una condición de inestabilidad, agregación, coagulación o floculación (Sapsford *et al.*, 2011). Por lo tanto, la agregación de partículas es menos probable que ocurra para valores de alto potencial zeta debido a la repulsión eléctrica.

Tabla 4. Criterios de clasificación utilizados para la evaluación de datos de potencial zeta (PZ).

| Estabilidad de dispersiones por Riddick (1968) | |
|-----------------------------------------------------------|----------------|
| Forma de estabilidad | PZ (mV) |
| Aglomeración | 0 a -11 |
| Baja aglomeración | -11 a -20 |
| Borde de aglomeración | -21 a -30 |
| Sin aglomeración | -31 a -40 |
| Buena estabilidad | -41 a -50 |
| Muy buena estabilidad | -51 a -60 |
| Excelente estabilidad | -61 a -80 |

Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se usa comúnmente para estudiar el estado fisicoquímico y las posibles interacciones del fármaco cargado en las nanopartículas poliméricas. DSC es capaz de detectar transiciones de fase tales como la transición vítrea, la cristalización y la fusión (Kerč & Srčič, 1995). La temperatura de transición vítrea (T_g) es la transición reversible en materiales amorfos o en regiones amorfas en materiales semicristalinos, desde un estado duro y frágil hasta un estado fundido o similar al caucho. Los polímeros en su estado vítreo pueden proporcionar resistencia mecánica a las nanopartículas poliméricas y evitar su agregación.

I.5.2. Aplicaciones tecnológicas de las nanopartículas de poliestireno

La modificación química de los polímeros preformados puede realizarse funcionalizando la cadena principal del polímero. Un enfoque de este tipo que está bien reconocido en la bibliografía es la sulfonación de poliestireno hidrófobo rígido (PS) para preparar poliestireno sulfonado hidrofílico suave (SPS). Hazarika *et al.* (2012) investigaron la influencia del tiempo de reacción de sulfonación, la temperatura y el tamaño de partícula original de poliestireno sobre el grado de sulfonación (DS), capacidad de intercambio iónico (IEC), morfología y temperatura de transición vítrea (T_g) de partículas de poliestireno sulfonado (SPS). Un tiempo de reacción más largo (aprox. 2 h) a 40 °C y un tamaño de partícula más pequeño dieron como resultado partículas de SPS con un DS alto. Se encontró que un tamaño de partícula de PS más grande no producía fácilmente partículas de SPS con un DS alto incluso con un tiempo de reacción más largo.

Na *et al.* (2004) describen el uso de nanopartículas de PS para manipular la selectividad quiral en el análisis de propanolol por electroforesis capilar, dispersando las nanopartículas de PS en la solución amortiguadora de corrida y empleando hidroxipropil- β -ciclodextrina (HP- β -CD) como selector quiral. Las mejoras en la selectividad se reflejan por los cambios en la movilidad observados como resultado de las interacciones entre los enantiómeros de propanolol y la HP- β -CD que gobiernan el proceso de adsorción en la superficie de las nanopartículas de PS.

II. HIPÓTESIS

Si se emplean técnicas para la preparación de nanopartículas poliméricas a partir de polímeros preformados, será posible desarrollar un proceso de reciclaje de desechos de poliestireno expandido para la producción de nanopartículas como producto de valor tecnológico para diferentes aplicaciones (modificación de la absorción de agua en materiales de construcción, encapsulación de aceites de interés en diversas áreas tecnológicas, entre otros).

III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo general

Desarrollar y optimizar una metodología para la preparación de nanopartículas (NPs) poliméricas de poliestireno (PS) a partir de material de desecho con potenciales aplicaciones tecnológicas.

III.2. Objetivos particulares

Seleccionar los componentes y las variables de formulación adecuados para la preparación de nanopartículas de poliestireno.

Evaluar y seleccionar, de entre diferentes métodos de preparación de nanopartículas, la metodología que permita obtener nanopartículas a partir de altas concentraciones de polímero, con distribuciones de tamaño de partícula estrechas y altos rendimientos de proceso.

Evaluar y optimizar mediante un enfoque de Diseño de Experimentos (DoE) las variables que influyen en la preparación de las nanopartículas sobre el tamaño de partícula, índice de polidispersión y rendimiento.

Evaluar la aplicabilidad de los sistemas nanoparticulados obtenidos sobre materiales de construcción y su uso como modificadores en la absorción de agua.

Preparar nanocápsulas de poliestireno mediante el método seleccionado incorporando un aceite modelo para predecir la factibilidad de utilizar poliestireno recuperado para encapsular aceites de interés en diferentes campos tecnológicos.

IV. EQUIPOS Y MATERIALES

IV.1. Equipos

- Agitador magnético multiplazas (RO 10 IKA, E.U.A.)
- Balanza analítica (BBC32 Boeco, Alemania)
- Bomba de infusión de jeringa (NE-300 Just Infusion™ New Era Pump Systems, Inc. E.U.A.)
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC Q10 TA Instruments, E.U.A.)
- Evaporador rotatorio (Laborota 4000 Heidolph Instruments, Alemania)
- Homogenizador Ultra-Turrax® T18 Basic (IKA, Alemania)
- Horno de vacío (5851, Napco E Series, E.U.A.)
- Microscopio electrónico de barrido (SEM JSM-5600LV JEOL, Japón)
- Sistema de liofilización de sobremesa (77520-00 Labconco, E.U.A.)
- Ultracentrífuga (Optima™ LE-80K Beckman, E.U.A.)
- Zetasizer Nano ZS (ZEN3600, Malvern Instruments Limited, R.U.)

IV.2. Materiales

- (R)-(+)-Limoneno (Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- Acetato de etilo ACS (Fermont, México)
- Acetato de isopropilo (Meyer, México)
- Agua purificada (Tipo II) (Elix® Essential 3 Merck Millipore, E.U.A.)
- Agua ultrapura (Tipo I) (Simplicity® Merck Millipore, E.U.A.)
- Alcohol polivinílico (Mowiol® 4-88 PM ~31,000, Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- Jeringa de vidrio (FORTUNA® Optima Z314560, Sigma-Aldrich, Alemania)
- Metil Etil Cetona (Meyer, México)
- Pluronic® F-127 (Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- Pluronic® F-68 (Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- Poliestireno (PM ~192,000 Da, Sigma-Aldrich, E.U.A.)
- Tetrahidrofurano (Meyer, México)
- Yeso calcinado

V. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La figura 12 resume el procedimiento experimental seguido para el desarrollo de una metodología para la obtención de nanopartículas de poliestireno a partir de material de desecho.

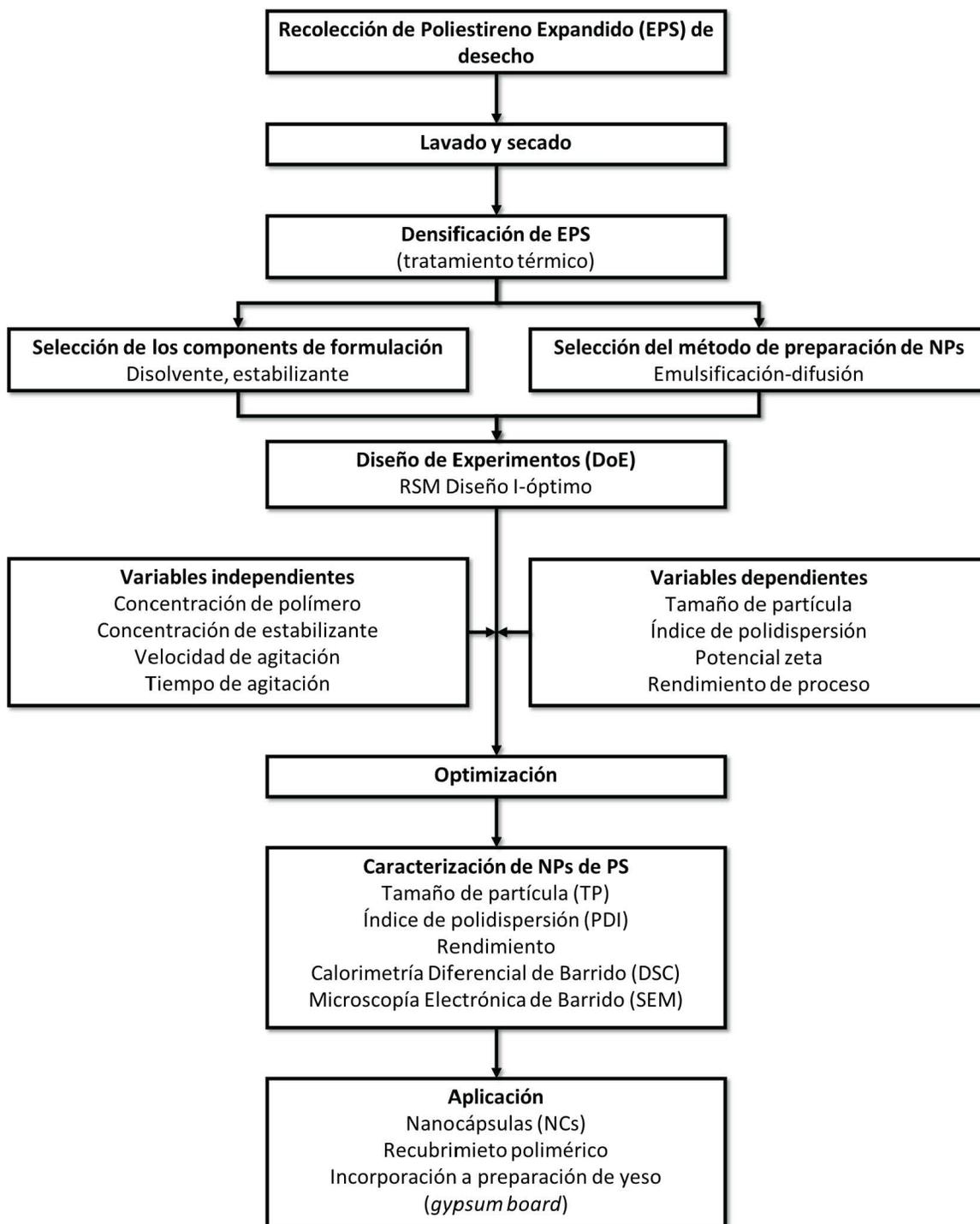


Figura 12. Metodología experimental.

V.1. Preparación del poliestireno expandido

El poliestireno expandido (EPS) se recolectó a partir de residuos de material de embalaje para aparatos electrónicos. Las piezas fueron lavadas con detergente, enjuagadas perfectamente y secadas a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente las piezas fueron cortadas en pequeños pedazos. Con el propósito de trabajar con un material con baja generación de carga estática, remover materias volátiles y facilitar su manejo, el EPS fue densificado térmicamente en un horno de aire caliente a 130°C por 15 minutos, siguiendo el procedimiento reportado por Kan & Demirboğa, (2009). Los agregados obtenidos fueron pulverizados con ayuda de un mortero de porcelana.

V.2. Preparación de NPs de EPS por la técnica de nanoprecipitación

Para la selección del método de preparación de NPs a partir de EPS de desecho se comenzó por evaluar la técnica de nanoprecipitación la cual se resume en la figura 13. Para esta técnica se utilizó tetrahidrofurano (THF) como disolvente miscible en agua para la disolución del EPS densificado. Una vez obtenidas las disoluciones de polímero en THF, la fase orgánica se añadió mediante goteo con ayuda de una bomba de infusión de jeringa (NE-300 Just Infusion™ New Era Pump Systems, Inc. EE.UU) a la fase acuosa, a velocidades de inyección entre 1.0 y 5.0 mL/min, bajo agitación magnética. A las suspensiones de NPs obtenidas después de la rápida difusión del THF a la fase acuosa se sometieron a destilación a presión reducida en un evaporador rotatorio (Laborota 4000 Heidolph Instruments, Alemania) para la eliminación del disolvente orgánico. Se evaluaron diferentes concentraciones de PS, proporciones de las fases orgánica y acuosa (o/w), velocidad de agitación y velocidad de inyección de la fase orgánica. Las suspensiones de NPs obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas descritas más adelante.

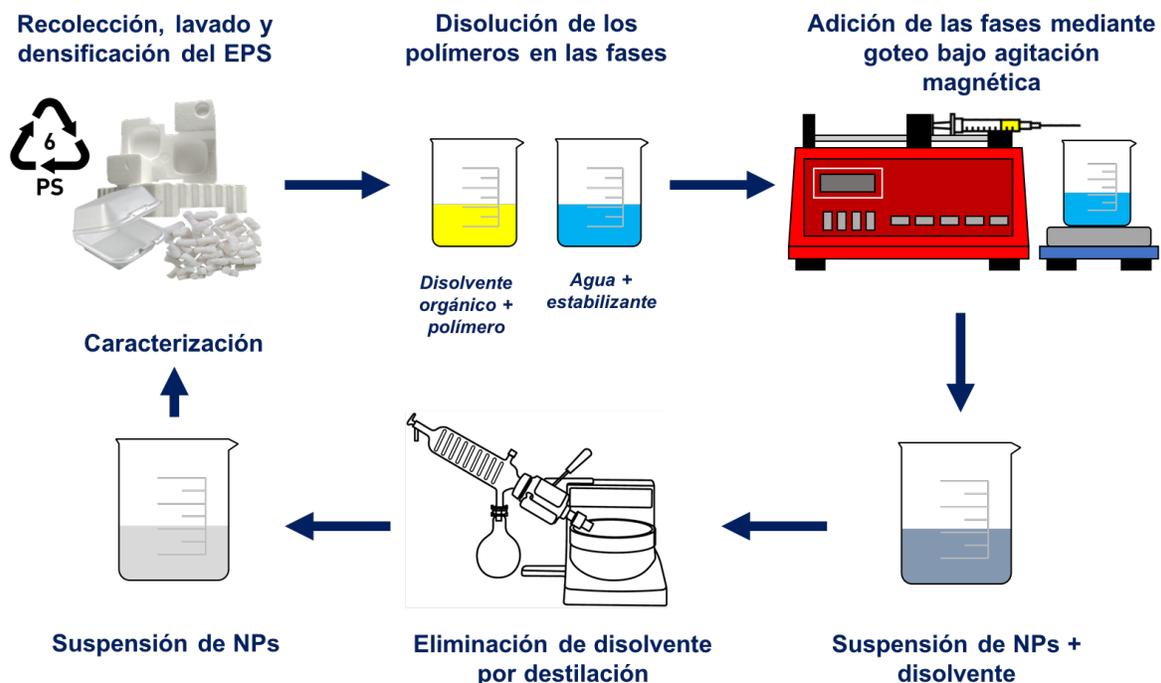


Figura 13. Preparación de NPs a partir de EPS mediante la técnica de nanoprecipitación.

V.3. Preparación de NPs de EPS por la técnica emulsificación-difusión por desplazamiento de disolvente

La figura 14 esquematiza el procedimiento para la preparación de NPs de PS a partir de EPS densificado mediante el método de emulsificación-difusión reportado previamente (Quintanar-Guerrero *et al.*, 1999). Brevemente, el disolvente parcialmente miscible en agua (AcOEt) se saturó mutuamente con agua purificada (Tipo II) en un embudo de separación durante 10 minutos para asegurar el equilibrio termodinámico entre ambas fases. Para cada formulación la cantidad correspondiente de EPS densificado se disolvió en la fase orgánica saturada mientras que el estabilizante, alcohol polivinílico (PVA), se disolvió en la fase acuosa saturada. Una vez disueltos los polímeros las dos fases resultantes se emulsionaron con ayuda de un agitador tipo rotor- estator Ultra-Turrax® T18 Basic (IKA, Alemania). Para las emulsiones resultantes se evaluaron dos diferentes métodos de difusión del disolvente, mediante dilución por adición de agua o por desplazamiento de disolvente mediante destilación. De estas dos estrategias seguidas, la seleccionada

se estudió mediante un enfoque basado en el diseño de experimentos (DoE). Finalmente, las suspensiones de NPs obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas descritas más adelante.

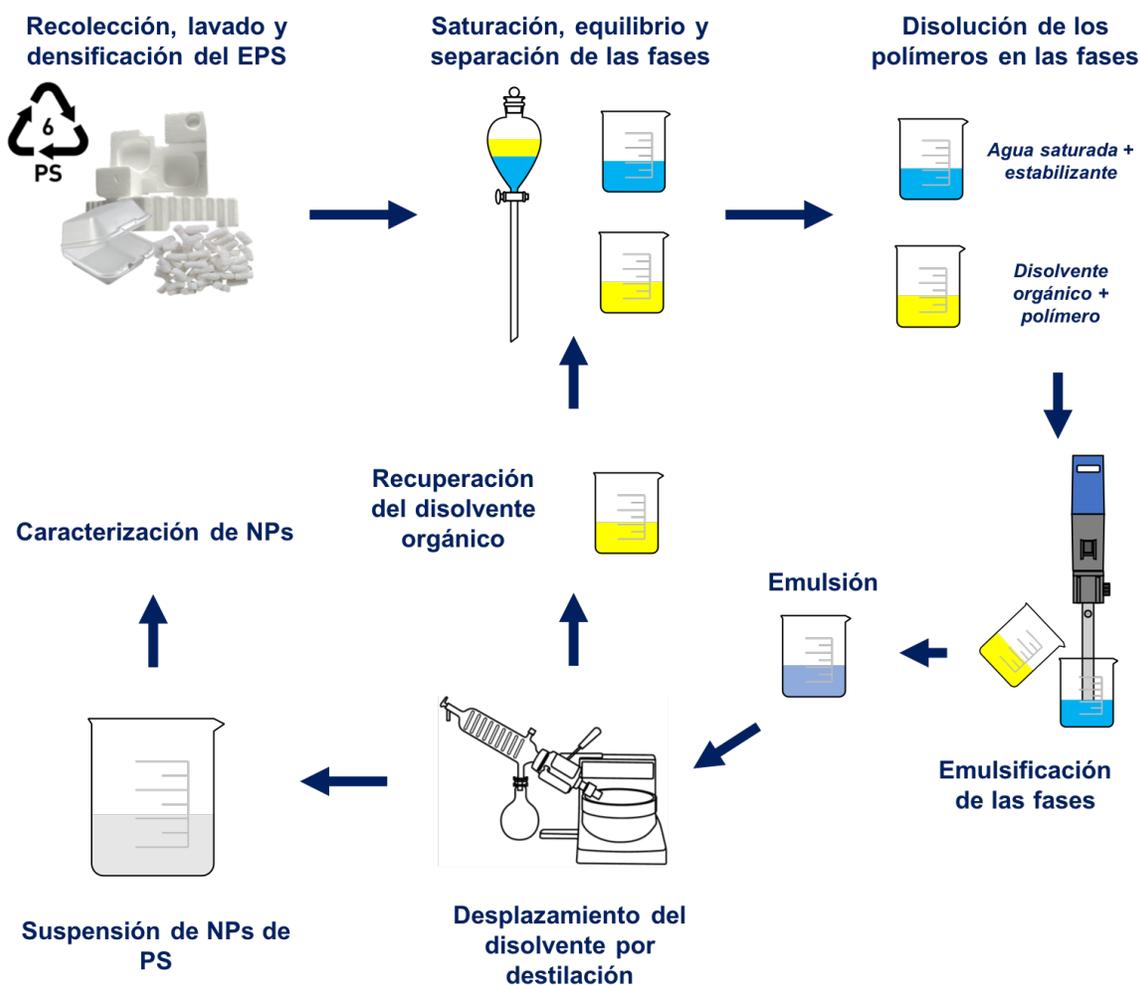


Figura 14. Preparación de NPs a partir de EPS mediante la técnica de emulsificación-difusión.

V.4. Preparación de nanocápsulas (NCs) de poliestireno

Con el propósito de predecir la factibilidad de utilizar poliestireno recuperado para encapsular aceites de interés en diferentes campos tecnológicos, se prepararon NCs de PS mediante el método de emulsificación-difusión siguiendo el mismo procedimiento para la preparación de NPs descrito anteriormente. Para esto, durante el paso de la disolución del EPS densificado se añadió aceite mineral en la fase

orgánica saturada como aceite modelo a conformar el núcleo de las nanocápsulas. La suspensión obtenida se caracterizó de igual manera mediante las técnicas descritas a continuación.

V.5. Caracterización

V.5.1. Determinación del tamaño de partícula (TP) e índice de polidispersión (PDI)

Para cada una de las suspensiones de nanopartículas obtenidas se determinó el tamaño de partícula promedio mediante dispersión dinámica de luz (DLS) utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS (ZEN3600, Malvern Instruments Limited, R.U.). Las mediciones se realizaron a 25°C y un ángulo de detección de 173°. Cada muestra fue diluida con agua ultrapura (Tipo I) midiéndose por triplicado.

V.5.2. Determinación del potencial zeta (PZ)

Con el propósito de caracterizar la estabilidad de las suspensiones de NPs preparadas, se determinó el potencial zeta mediante Electroforesis Láser Doppler con el equipo Zetasizer Nano ZS (ZEN3600, Malvern Instruments Limited, R.U.). Las mediciones se realizaron a 25°C y un ángulo de detección de 173°. Cada muestra fue diluida con agua ultrapura (Tipo I). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

V.5.3. Determinación del rendimiento del proceso de preparación de nanopartículas

Para determinar el rendimiento en el proceso de preparación, cada una de las suspensiones de NPs obtenidas se hizo pasar a través de papel filtro (previamente pesado) al finalizar el proceso de desplazamiento de disolvente por destilación. Concluida la filtración, las piezas de papel filtro con polímero retenido fueron enjuagadas con agua purificada (tipo II) y puestas a secar a temperatura ambiente por 48 horas hasta peso constante. El rendimiento de proceso fue determinado mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{PS}_{\text{inicial}} (\text{g}) - [\text{Filtro}_{\text{seco}} (\text{g}) - \text{Filtro}_{\text{inicial}} (\text{g})]}{\text{PS}_{\text{inicial}} (\text{g})} \times 100\%$$

V.5.4. Análisis térmico

Con el objetivo de obtener información sobre las transiciones que ocurren en el polímero debido a la temperatura desde el proceso de densificación, se realizó un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con ayuda de un equipo. El análisis se realizó a muestras de aproximadamente 10 mg con una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde 0 a 200°C, y una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. Se analizaron muestras de poliestireno expandido recolectado, EPS densificado y NPs liofilizadas.

V.5.5. Microscopía electrónica de barrido

Con el objetivo de observar la morfología de los sistemas nanoparticulados preparados a partir de EPS recuperado, se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). La preparación de las muestras consistió en colocar una gota de la suspensión de NPs sobre la superficie de un cubreobjetos dejándose secar a temperatura ambiente. Posteriormente, cada muestra fue recubierta con una película de oro (~20 nm) utilizando un evaporador catódico Sputter Coater (JFC-1100, JEOL, Japón). Las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (SEM JSM-5600LV JEOL, Japón) con resolución de 5 nm, 7 kV y de 12-20 Pa de presión en la cámara de voltaje. Se obtuvieron micrografías a diferentes aumentos. El análisis se realizó en el Departamento de Nanotecnología del Centro de Física Aplicada y Tecnología Aplicada (CFATA) de la UNAM.

V.6. Diseño de experimentos (DoE)

Se aplicó un diseño factorial fraccionado de superficie de respuesta para estudiar la influencia sobre factores continuos y discretos (tabla 5). Design Expert software® (versión 10, StatEase Minneapolis, EE. UU.) se utilizó para realizar el estudio DoE.

Tabla 5. Factores para el método de preparación de nanopartículas.

| Codificación | Factor | Rango investigado |
|--------------|---------------------------------|----------------------|
| A | Continuo [Polímero] | 1.0-10.0% |
| B | Continuo [Estabilizante] | 1.0-5.0% |
| C | Discreto Velocidad de agitación | 7000/11000/15500 rpm |
| D | Continuo Tiempo de agitación | 1-10 min |

El software Design Expert seleccionó un diseño I-óptimo con las corridas experimentales mostradas en la tabla 6.

Tabla 6. Corridas experimentales del diseño I-óptimo para la preparación de nanopartículas a partir de residuos de PS expandido.

| Corrida | A-[Polímero] (% p/v ^a) | B- [Estabilizante] (% p/v ^b) | C-Velocidad de agitación (rpm) | D-Tiempo de agitación (min) |
|---------|---------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 5.77 | 4.70 | 11000 | 5.23 |
| 2 | 5.86 | 5.00 | 7000 | 10.00 |
| 3 | 5.95 | 1.00 | 11000 | 5.01 |
| 4 | 8.65 | 1.00 | 7000 | 1.00 |
| 5 | 1.00 | 1.00 | 15500 | 2.35 |
| 6 | 1.00 | 4.56 | 15500 | 4.24 |
| 7 | 5.32 | 3.56 | 15500 | 1.00 |
| 8 | 10.00 | 3.50 | 11000 | 10.00 |
| 9 | 10.00 | 5.00 | 15500 | 5.59 |
| 10 | 10.00 | 5.00 | 7000 | 1.00 |
| 11 | 1.00 | 1.52 | 15500 | 10.00 |
| 12 | 5.32 | 3.56 | 15500 | 1.00 |
| 13 | 10.00 | 2.95 | 11000 | 2.35 |
| 14 | 10.00 | 1.00 | 7000 | 10.00 |
| 15 | 1.00 | 5.00 | 15500 | 10.00 |
| 16 | 8.65 | 1.00 | 15500 | 10.00 |
| 17 | 1.00 | 1.00 | 7000 | 10.00 |
| 18 | 1.00 | 3.64 | 7000 | 5.38 |
| 19 | 1.00 | 5.00 | 11000 | 1.00 |
| 20 | 1.00 | 3.64 | 7000 | 5.38 |
| 21 | 5.77 | 4.70 | 11000 | 5.23 |
| 22 | 1.00 | 1.00 | 7000 | 1.00 |
| 23 | 10.00 | 3.50 | 11000 | 10.00 |
| 24 | 10.00 | 1.00 | 15500 | 1.00 |
| 25 | 5.65 | 1.00 | 11000 | 5.01 |

^a Con respecto a la fase orgánica.

^b Con respecto a la fase acuosa.

V.7. Aplicación de las NPs como recubrimiento polimérico hidrofóbico

La evaluación de las suspensiones de NPs de PS preparadas como recubrimiento poliméricos sobre materiales de construcción se realizó siguiendo el método de ensayo estándar para el muestreo y ensayo del ladrillo y baldosa estructural de arcilla (ASTM International, 2002). Brevemente, se seleccionó como sustrato bloques de ladrillo rojo los cuales fueron lavados y enjuagados para eliminar cualquier polvo sobre su superficie. Para su secado, fueron colocados en un horno de vacío a 110 °C durante 24 horas. Midiendo su peso a intervalos de 2 horas hasta peso constante. Los ladrillos se dejaron enfriar a temperatura ambiente para posteriormente ser recubierto con las suspensiones de NPs optimizadas, con ayuda de un rodillo para pintar. Se evaluaron grupos de ladrillos sin formulación y recubiertos con una o dos manos de formulación. Se dejaron secar a temperatura ambiente por 48 horas. Para la prueba se absorción de agua, los ladrillos se sumergieron en baños de agua potable por 5 y 24 horas. El porcentaje de absorción de agua se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ absorción} = \frac{W_s - W_d}{W_s} \times 100\%$$

donde W_d peso seco de la muestra y W_s es el peso saturado de la muestra después de la inmersión en agua fría.

V.8. Incorporación de la suspensión optimizada de NPs en la preparación de placas de yeso

Con el propósito de evaluar la aplicabilidad de los sistemas nanoparticulas obtenidos sobre materiales de construcción y su uso como modificadores en la absorción de agua, se prepararon placas de yeso conteniendo la formulación de NPs optimizada a partir de los resultados del diseño experimental estudiado. La composición de las formulaciones preparadas se describe en la tabla 7.

Tabla 7. Formulaciones para la preparación de placas de yeso con NPs de PS incorporadas.

| Placa | Yeso calcinado (g) | Agua (g) | Formulación NPs (g) |
|---------------------|--------------------|----------|---------------------|
| Blanco | 280 | 220 | - |
| Emulsión referencia | 280 | 209 | 11 |
| 1 | 280 | 209 | 11 |
| 2 | 280 | 198 | 22 |
| 3 | 280 | 176 | 44 |
| 4 | 280 | 132 | 88 |
| 5 | 280 | 44 | 176 |

Para la preparación de cada placa se mezclaron por una parte la cantidad correspondiente de agua y suspensión de NPs con ayuda de un agitador de propela. Posteriormente, se incorporó a esta mezcla el yeso calcinado asegurando con agitación su completa hidratación. La mezcla resultante se vació sobre una superficie plana delimitada por un fleje de metal sobre la cual se colocó un contrapeso. La mezcla se dejó fraguar por espacio de 45 minutos. La placa obtenida se desmoldó y se colocó en un horno de vacío a 40°C por un tiempo de 24 horas. Pasado ese tiempo, la placa se pesó cada hora hasta tener un peso constante (P1). La prueba de absorción de agua se evaluó por sumergimiento de las placas de yeso en un baño de agua a 25°C, durante 2 horas. Al finalizar la prueba las placas fueron secadas superficialmente y pesadas (P2). El % de humedad absorbida por la probeta de yeso se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ humedad} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. Densificación de desechos de EPS

Uno de los problemas que presentan los desechos de poliestireno expandido (EPS) es su alta relación volumen/peso, es decir, es un material muy ligero y altamente voluminoso, lo que dificulta su disposición final y manejo. Con el propósito de trabajar con un material con baja generación de carga estática, remover materias volátiles y facilitar su manejo, el EPS fue densificado térmicamente.

En la figura 15 se muestran las piezas de EPS deformadas después del tratamiento térmico. Se observa que la morfología de los agregados obtenidos es completamente distinta pues no se encontraron las grandes cavidades características de la estructura del EPS sin modificar. Además, la superficie de los agregados fue más dura que la del EPS original lo que facilitó su pulverización. Una explicación más detallada sobre el efecto de la temperatura sobre el EPS se ofrece más adelante en el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).



Figura 15. Densificación de EPS obtenido a partir de material de desecho, (a) antes y (b) después del tratamiento térmico.

VI.2. Nanoprecipitación

Como primer paso para la preparación de NPs a partir de EPS de desecho se evaluó el método de nanoprecipitación. Preliminarmente se evaluó la solubilidad del PS en diferentes disolventes miscibles en agua, requisito indispensable para la preparación de NPs por este método. El disolvente seleccionado fue el tetrahidrofurano (THF). Para determinar las variables independientes que tienen un efecto en el tamaño de partícula obtenido, se realizó un estudio de cribado siguiendo las formulaciones presentadas en la tabla 8.

Tabla 8. Corridas experimentales para la preparación de NPs de PS mediante el método de nanoprecipitación.

| # | [PS] % | Velocidad de agitación (rpm) | Proporción o/w | Velocidad de inyección (mL/min) | Diámetro promedio (nm) | PDI |
|----|--------|------------------------------|----------------|---------------------------------|------------------------|-------|
| 1 | 0.1 | 300 | 1:10 | 5.0 | 253.7 | 0.069 |
| 2 | 0.1 | 1000 | 1:10 | 5.0 | 171.2 | 0.163 |
| 3 | 1.0 | 1000 | 1:10 | 5.0 | 260.0 | 0.106 |
| 4 | 0.1 | 300 | 1:10 | 1.0 | 244.5 | 0.044 |
| 5 | 0.1 | 1000 | 1:10 | 1.0 | 177.2 | 0.227 |
| 6 | 0.1 | 300 | 1:10 | 1.0 | 221.7 | 0.095 |
| 7 | 1.0 | 300 | 1:10 | 1.0 | 496.7 | 0.177 |
| 8 | 0.1 | 1000 | 1:10 | 1.0 | 182.6 | 0.261 |
| 9 | 1.0 | 1000 | 1:10 | 1.0 | 309.0 | 0.280 |
| 10 | 1.0 | 300 | 1:10 | 5.0 | 520.1 | 0.285 |
| 11 | 0.1 | 1000 | 1:10 | 5.0 | 174.8 | 0.230 |
| 12 | 0.1 | 300 | 1:10 | 5.0 | 219.9 | 0.024 |

Estudios preliminares demostraron la limitación del método de nanoprecipitación para la preparación de NPs de PS debido a la baja concentración de polímero en la fase orgánica capaz que puede ser incorporada sin provocar la rápida agregación de polímero. Esta situación implicaría el uso de mayores volúmenes de disolvente necesarios para incorporar una mayor cantidad de desechos de EPS, volviéndose un método altamente contaminante y poco productivo.

Otra de las limitaciones de la técnica de nanoprecipitación es el uso de THF como disolvente orgánico. El uso de este disolvente clase 3, de acuerdo a las guías ICH, debe limitarse debido a su toxicidad inherente (FDA, 2017).

VI.3. Emulsificación-difusión

Una de las principales variables preparativas del método de emulsificación-difusión es la forma de inducir la difusión. El hecho de agregar agua de dilución genera dispersiones con bajo contenido de sólidos. Extraer el disolvente (con un punto de ebullición bajo) de la fase interna hacia la fase externa mediante destilación directa provoca un flujo libre de los glóbulos de disolvente a la fase continua generando un

medio anti-disolvente donde el material se agrega en la forma de nanopartículas, de tal manera que las dispersiones concentradas sólidas altas (hasta 30%) se pueden preparar a partir de diferentes materiales (Quintanar-Guerrero et al., 1999).

Por ello se evaluó la preparación de NPs de PS de desecho por el método de emulsificación-difusión provocando la difusión del disolvente orgánico por destilación. La figura 16 muestra los efectos de estas dos formas de provocar la difusión sobre el tamaño de partícula. Se puede observar que el tamaño de partícula disminuye conforme la concentración de polímero disminuye y la concentración de estabilizante aumenta. Sin embargo, no se observa una diferencia significativa entre los dos diferentes formas de inducir la difusión.

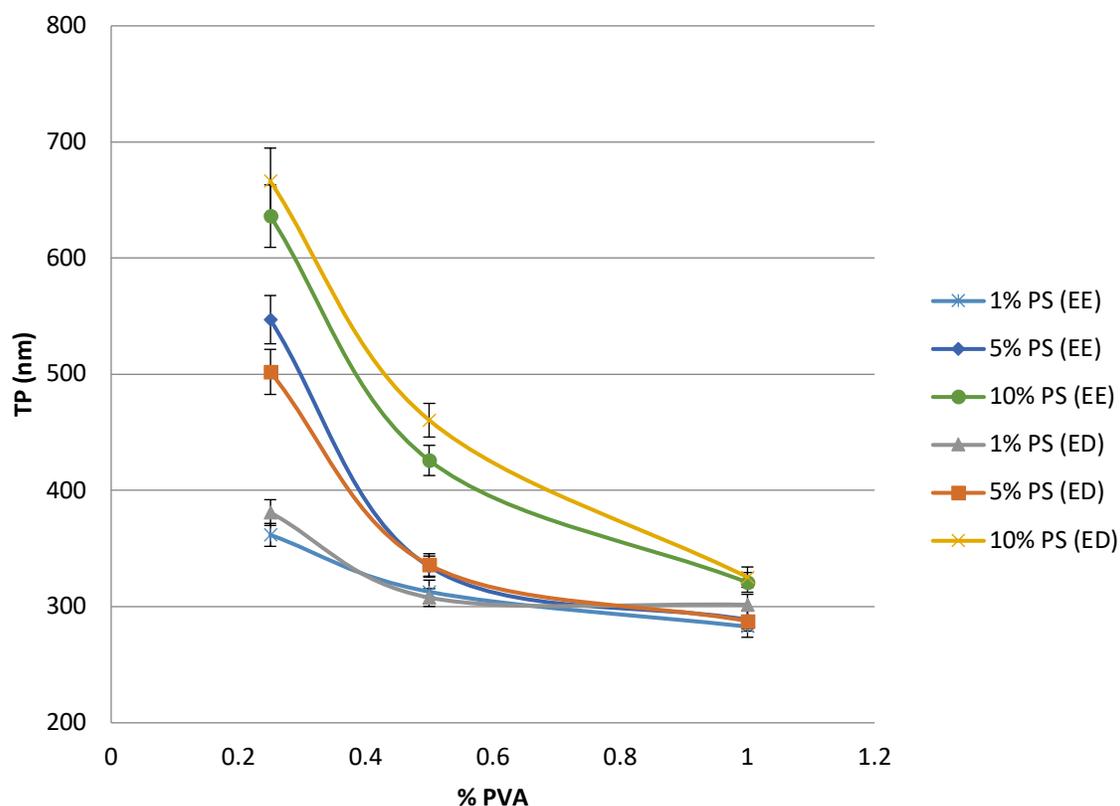


Figura 16. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las concentraciones de polímero y estabilizante sobre el tamaño de partícula promedio (TP). EE difusión por destilación y ED difusión por dilución.

El efecto de las diferentes formas de provocar la difusión sobre el índice de polidispersión se muestra en la figura 17. A bajas concentraciones de polímero la difusión por destilación produce partículas con menor índice de polidispersión mientras que a mayor concentración de polímero la diferencia no es significativa.

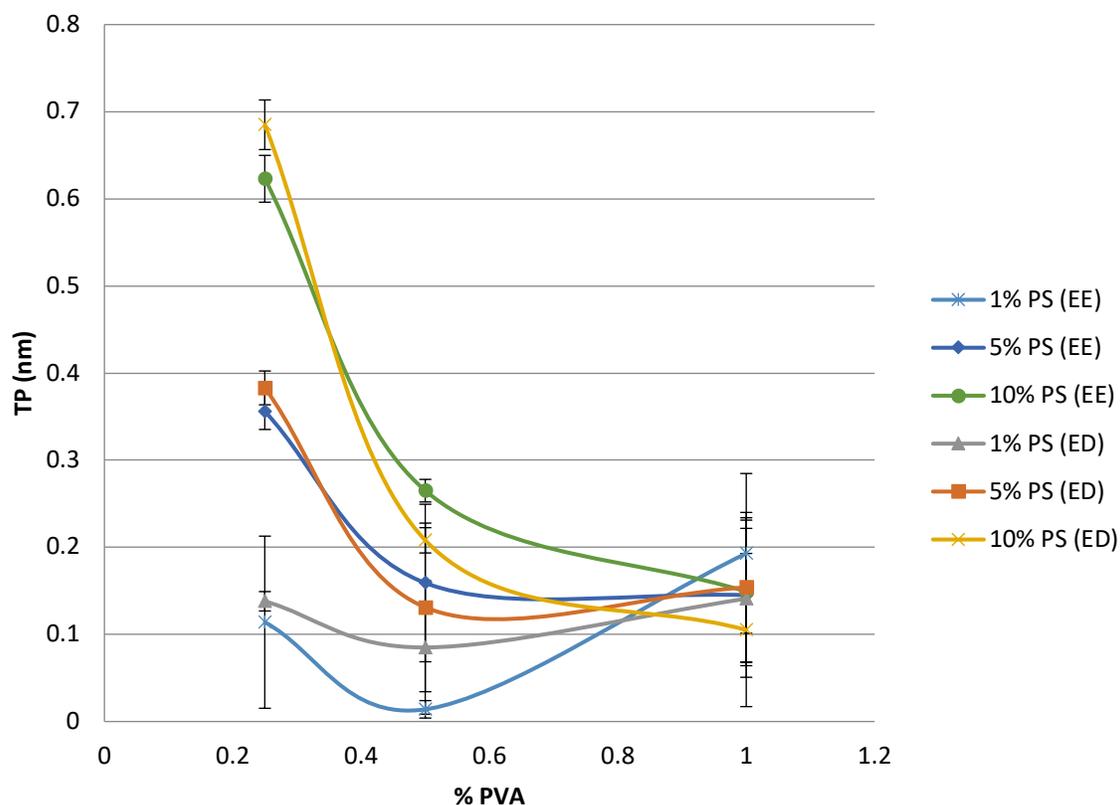


Figura 17. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las concentraciones de polímero y estabilizante sobre el índice de polidispersión (PDI). EE difusión por destilación y ED difusión por dilución.

En la figura 18 se muestra las diferencias en el rendimiento de para las diferentes formas de provocar la difusión. El aumento en la concentración de estabilizante provoca un incremento en el rendimiento de proceso el cual también aumenta al disminuir la concentración de polímero. A mayor concentración de polímero, el rendimiento mejora cuando se realiza la difusión por destilación, lo que indica que

evaporar el disolvente produce una agregación mayor del polímero que no forma NPs.

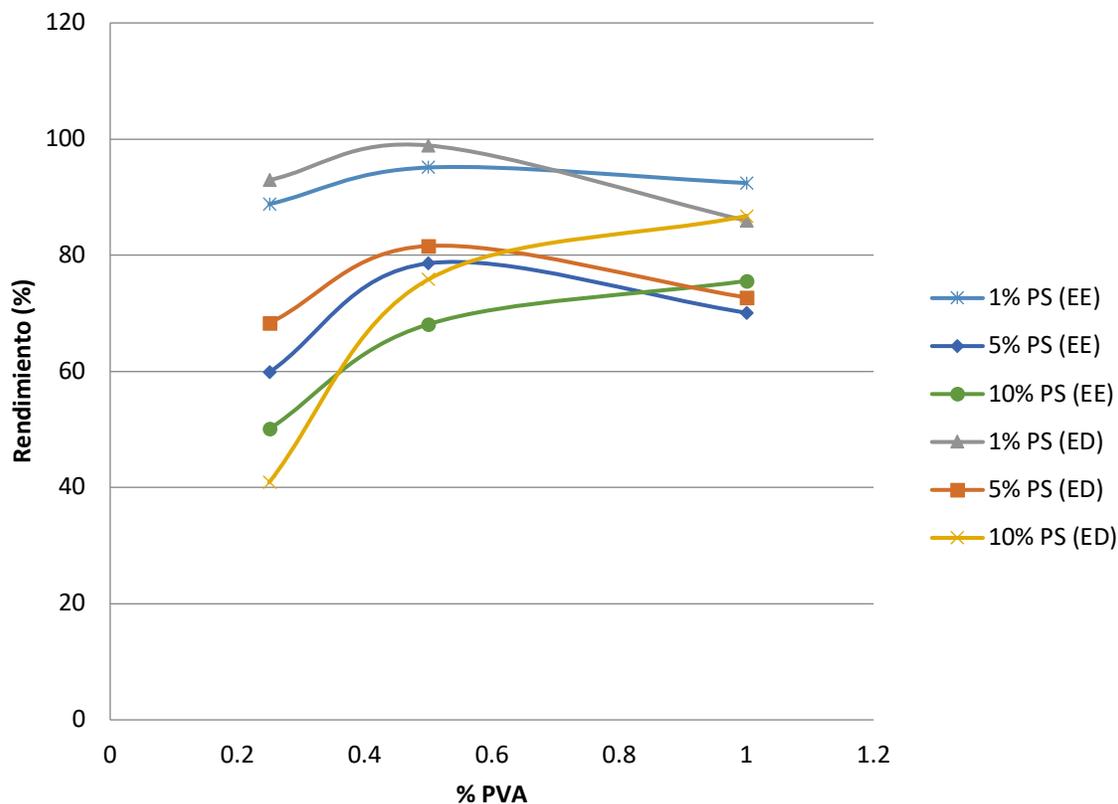


Figura 18. Comparación de los métodos de difusión de disolvente para la preparación de NPs de PS por la técnica de emulsificación-difusión. Efecto de las concentraciones de polímero y estabilizante sobre el rendimiento de proceso. EE difusión por destilación y ED difusión por dilución.

Debido a las mínimas diferencias obtenidas de la evaluación de las diferentes formas de provocar la difusión del disolvente, se seleccionó aquella que implica la evaporación directa por destilación debido a que produce dispersiones de NPs más concentradas. El efecto de las variables experimentales sobre el tamaño de partícula, índice de polidispersión y rendimiento se discuten más adelante en el análisis del diseño experimental y la metodología por superficie de respuesta.

VI.4. Diseño experimental I-óptimo

La tabla 9 muestra los resultados de la caracterización de las formulaciones (25) proporcionadas por el software para el análisis de las variables independientes sobre el tamaño de partícula (TP) índice de polidispersión (PDI), rendimiento y potencial zeta (PZ). Los resultados del análisis de varianza mostraron que el modelo aplicado para el PZ resultó ser no significativo por lo que no se consideró a esta variable dependiente para la validación y optimización de la formulación. Los valores de PZ para todas las formulaciones indican una condición de estabilidad donde la agregación de partículas es menos probable que ocurra debido a la repulsión eléctrica (Sapsford *et al.*, 2011).

Tabla 9. Respuestas experimentales del diseño I-óptimo para la preparación de nanopartículas a partir de residuos de PS expandido.

| Corrida | Tamaño de partícula (nm) | Índice de polidispersión | Potencial zeta (mV) | Rendimiento (%) |
|---------|--------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 264.0 | 0.193 | -31.80 | 90.71 |
| 2 | 361.4 | 0.212 | -28.70 | 86.45 |
| 3 | 330.1 | 0.183 | -30.20 | 73.70 |
| 4 | 710.2 | 0.401 | -33.77 | 62.02 |
| 5 | 246.6 | 0.155 | -31.50 | 97.62 |
| 6 | 217.1 | 0.160 | -31.90 | 92.40 |
| 7 | 264.8 | 0.163 | -32.33 | 90.25 |
| 8 | 258.6 | 0.169 | -31.53 | 87.53 |
| 9 | 230.6 | 0.144 | -32.23 | 94.43 |
| 10 | 617.3 | 0.349 | -32.20 | 91.17 |
| 11 | 229.5 | 0.113 | -19.23 | 89.28 |
| 12 | 270.6 | 0.160 | -32.47 | 89.55 |
| 13 | 368.3 | 0.229 | -35.40 | 89.89 |
| 14 | 545.1 | 0.253 | -34.17 | 72.89 |
| 15 | 218.5 | 0.151 | -30.33 | 98.70 |
| 16 | 266.8 | 0.118 | -28.37 | 81.88 |
| 17 | 363.7 | 0.188 | -33.37 | 99.26 |
| 18 | 327.9 | 0.232 | -32.00 | 97.54 |
| 19 | 280.2 | 0.189 | -33.87 | 96.45 |
| 20 | 340.3 | 0.167 | -32.10 | 99.20 |
| 21 | 247.1 | 0.134 | -26.40 | 88.95 |
| 22 | 562.6 | 0.336 | -26.87 | 96.70 |
| 23 | 266.3 | 0.181 | -26.57 | 89.96 |
| 24 | 310.8 | 0.227 | -28.90 | 79.39 |
| 25 | 310.6 | 0.173 | -26.97 | 69.77 |

El efecto de la interacción entre las variables independientes sobre el tamaño de las nanopartículas de PS, el índice de polidispersión y rendimiento se determinó mediante metodología en superficie de respuesta (RSM). Basado en el diseño I-óptimo, el efecto de interacción como se indica en las ejecuciones experimentales se puede explicar a través del análisis de varianza (ANOVA) del modelo. Además, es importante verificar la adecuación del modelo utilizando los gráficos de diagnóstico y validar el modelo confirmando las condiciones experimentales óptimas tal como se informó previamente por Ba-Abbad *et al.* (2013).

VI.4.1. Ajuste de modelo del diseño I-óptimo

Los efectos de las variables independientes sobre el tamaño de partícula se investigaron utilizando el modelo polinomial cuadrático, que se estimó a partir de los resultados experimentales con los respectivos coeficientes que figuran en la siguiente ecuación:

$$TP = 249 + 50.43 * A - 31.67 * B - 115.22 * C - 58.63 * D - 2.25 * AB - 36.61 * AC - 0.75 * AD + 24.01 * BC - 0.63 * BD + 37.72 * CD - 8.76 * A^2 + 22.79 * B^2 + 81.06 * C^2 + 34.69 * D^2$$

donde TP es el tamaño de partícula en nm (determinado por DLS), A es la concentración de polímero en %, B es la concentración del estabilizante en %, C es la velocidad de agitación en rpm y D es el tiempo de agitación en minutos.

El ANOVA para este modelo de regresión se detalla en la tabla 10. El valor F de 343.3 indicó que el modelo es significativo para la respuesta tamaño de partícula con una precisión adecuada de 69.6, lo que indica una relación señal/ruido adecuada de la cual se considera deseable un valor superior a 4 (Körbahti & Rauf, 2008). Los valores de probabilidad $> F$ menores a 0.05 indicando que los términos del modelo son significativos, mientras que los valores mayores a 0.1 no son significativos. De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 10, A , B , C , D , AC , BC , CD , B^2 , C^2 y D^2 son términos significativos del modelo. Además, la falta de ajuste del modelo con un valor F de 0.9 parece ser insignificante en relación con el error puro (Zhang & Zheng, 2009). Los coeficientes de determinación de R^2 y R^2_{adj} para este modelo

fueron 0.9979 y 0.9950, respectivamente, lo que indica un buen ajuste entre el modelo de regresión y los valores experimentales.

Tabla 10. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el tamaño de partícula (TP) como variable de respuesta.

| Fuente | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Valor P |
|-----------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|----------|
| Modelo | 4.17E+05 | 14 | 29770.16 | 343.30 | < 0.0001 |
| A | 36767.21 | 1 | 36767.21 | 423.98 | < 0.0001 |
| B | 14934.54 | 1 | 14934.54 | 172.22 | < 0.0001 |
| C | 2.07E+05 | 1 | 2.07E+05 | 2387.30 | < 0.0001 |
| D | 52016.91 | 1 | 52016.91 | 599.83 | < 0.0001 |
| AB | 55.09 | 1 | 55.09 | 0.64 | 0.4439 |
| AC | 14872.84 | 1 | 14872.84 | 171.51 | < 0.0001 |
| AD | 5.86 | 1 | 5.86 | 0.07 | 0.8002 |
| BC | 6826.36 | 1 | 6826.36 | 78.72 | < 0.0001 |
| BD | 4.24 | 1 | 4.24 | 0.05 | 0.8295 |
| CD | 15215.22 | 1 | 15215.22 | 175.45 | < 0.0001 |
| A ² | 300.42 | 1 | 300.42 | 3.46 | 0.0923 |
| B ² | 1766.95 | 1 | 1766.95 | 20.38 | 0.0011 |
| C ² | 23497.16 | 1 | 23497.16 | 270.96 | < 0.0001 |
| D ² | 4590.94 | 1 | 4590.94 | 52.94 | < 0.0001 |
| Residual | 867.19 | 10 | 86.72 | | |
| Falta de ajuste | 410.91 | 5 | 82.18 | 0.90 | 0.5443 |
| Error puro | 456.28 | 5 | 91.26 | | |
| Total | 4.18E+05 | 24 | | | |

$R^2=0.9979$, $R^2_{adj}=0.9950$, precisión adecuada=69.66

Los efectos de las variables experimentales sobre el índice de polidispersión (PDI) pueden visualizarse mediante la siguiente ecuación:

$$PDI = 0.15 + 0.024 * A - 5.901 \times 10^{-3} * B - 0.058 * C - 0.043 * D - 2.714 \times 10^{-3} * AB - 0.015 * AC - 3.785 \times 10^{-3} * AD + 0.011 * BC + 0.017 * BD + 0.017 * CD + 0.013 * A^2 + 0.011 * B^2 + 0.025 * C^2 + 0.025 * D^2$$

La tabla 11 muestra los resultados del análisis de varianza del modelo de regresión para el PDI. El valor F de 16.20 implica que el modelo es significativo dado que solo hay un 0.01% de posibilidades de que un valor F tan grande pueda ocurrir debido al ruido. La precisión adecuada presentó un valor 16.5 mostrando una señal adecuada respecto al ruido. De acuerdo a los valores de probabilidad >F mostrados en la tabla

11, A, C, D, BD y CD son términos de modelo significativos. El valor F de 0.29 implica que la falta de ajuste no es significativa al error puro. Por otra parte, los coeficientes de determinación R^2 y R^2_{adj} para este modelo fueron 0.9578 y 0.8986 respectivamente siendo un valor razonable entre los dos puesto que la diferencia es menor a 0.2.

Tabla 11. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el índice de polidispersión (PDI) como variable de respuesta.

| Fuente | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Valor P |
|-----------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|----------|
| Modelo | 0.12 | 14 | 8.288E-003 | 16.20 | < 0.0001 |
| A | 8.217E-003 | 1 | 8.217E-003 | 16.06 | 0.0025 |
| B | 5.185E-004 | 1 | 5.185E-004 | 1.01 | 0.3378 |
| C | 0.052 | 1 | 0.052 | 100.92 | < 0.0001 |
| D | 0.027 | 1 | 0.027 | 53.46 | < 0.0001 |
| AB | 8.051E-005 | 1 | 8.051E-005 | 0.16 | 0.6999 |
| AC | 2.480E-003 | 1 | 2.480E-003 | 4.85 | 0.0523 |
| AD | 1.494E-004 | 1 | 1.494E-004 | 0.29 | 0.6008 |
| BC | 1.486E-003 | 1 | 1.486E-003 | 2.90 | 0.1192 |
| BD | 3.270E-003 | 1 | 3.270E-003 | 6.39 | 0.0300 |
| CD | 3.113E-003 | 1 | 3.113E-003 | 6.08 | 0.0333 |
| A ² | 6.295E-004 | 1 | 6.295E-004 | 1.23 | 0.2933 |
| B ² | 4.367E-004 | 1 | 4.367E-004 | 0.85 | 0.3773 |
| C ² | 2.277E-003 | 1 | 2.277E-003 | 4.45 | 0.0611 |
| D ² | 2.382E-003 | 1 | 2.382E-003 | 4.66 | 0.0563 |
| Residual | 5.117E-003 | 10 | 5.117E-004 | | |
| Falta de ajuste | 1.137E-003 | 5 | 2.274E-004 | 0.29 | 0.9023 |
| Error puro | 3.980E-003 | 5 | 7.959E-004 | | |
| Total | 0.12 | 24 | | | |

$R^2=0.9578$, $R^2_{adj}=0.8986$, precisión adecuada=16.485

La siguiente ecuación muestra la función aproximada para la descripción del rendimiento de proceso con base a los resultados experimentales en términos de los factores reales.

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 83.17 - 5.96 * A + 6.10 * B + 1.85 * C + 0.23 * D + 4.67 * AB + \\ & 3.44 * AC + 0.46 * AD - 0.79 * BC - 60 * BD - 1.30 * CD + 7.88 * A^2 - 1.99 * B^2 - \\ & 0.50 * C^2 + 2.45 * D^2 \end{aligned}$$

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 12 el valor F (7.26) indica que el modelo cuadrático es significativo y, por lo tanto, es adecuado describir el rendimiento como variable de respuesta. Los términos de modelo A, B, AB, AC y A2 son significativos conforme a sus valores de probabilidad >F menores a 0.0500. El valor de precisión adecuada (9.5) presenta un valor deseable indicando una señal adecuada sobre el ruido los coeficientes de determinación $R^2=0.9105$ y $R^2_{adj}=0.7851$ para este modelo indican un buen ajuste respecto a los valores experimentales.

Tabla 12. Análisis de varianza del modelo cuadrático para el rendimiento como variable de respuesta.

| Fuente | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Cuadrado medio | Valor F | Valor P |
|-----------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|---------|
| Modelo | 2135.87 | 14 | 152.56 | 7.26 | 0.0017 |
| A | 514.12 | 1 | 514.12 | 24.48 | 0.0006 |
| B | 553.64 | 1 | 553.64 | 26.36 | 0.0004 |
| C | 53.62 | 1 | 53.62 | 2.55 | 0.1411 |
| D | 0.79 | 1 | 0.79 | 0.038 | 0.8503 |
| AB | 238.09 | 1 | 238.09 | 11.34 | 0.0072 |
| AC | 131.05 | 1 | 131.05 | 6.24 | 0.0316 |
| AD | 2.19 | 1 | 2.19 | 0.10 | 0.7532 |
| BC | 7.44 | 1 | 7.44 | 0.35 | 0.5649 |
| BD | 3.85 | 1 | 3.85 | 0.18 | 0.6777 |
| CD | 17.96 | 1 | 17.96 | 0.86 | 0.3769 |
| A ² | 242.98 | 1 | 242.98 | 11.57 | 0.0068 |
| B ² | 13.50 | 1 | 13.50 | 0.64 | 0.4413 |
| C ² | 0.90 | 1 | 0.90 | 0.043 | 0.8401 |
| D ² | 22.96 | 1 | 22.96 | 1.09 | 0.3204 |
| Residual | 210.02 | 10 | 21.00 | | |
| Falta de ajuste | 196.17 | 5 | 39.23 | 14.17 | 0.0056 |
| Error puro | 13.85 | 5 | 2.77 | | |
| Total | 2345.89 | 24 | | | |

$R^2=0.9105$, $R^2_{adj}=0.7851$, precisión adecuada=9.531

VI.4.2. Comprobación de adecuación del modelo

El análisis de datos del modelo debe validarse mediante un análisis de verificación de adecuación para garantizar que represente con precisión el sistema real o, de lo contrario, el análisis puede arrojar resultados pobres o engañosos (Ba-Abbad *et al.*, 2013). La validez de los resultados obtenidos en cualquier análisis de varianza queda

condicionada a que los supuestos del modelo se cumplan. Estos supuestos son: normalidad, varianza constante (igual varianza de los tratamientos) e independencia. Esto es, la respuesta (Y) se debe distribuir de manera normal, con la misma varianza en cada tratamiento y las mediciones deben ser independientes (Gutiérrez Pulido, 2008).

La figura 19 muestra el gráfico de tamaño de partícula predicho contra tamaño de partícula real. Los valores de tamaño de partícula reales se obtienen a partir de las ejecuciones experimentales y los valores predichos se calcularon con base al modelo. Los resultados indican que hay una fuerte correlación entre las predicciones del modelo y sus resultados reales. Esto concuerda con los valores de los coeficientes R^2 y R^2_{adj} mostrados en la tabla 10.

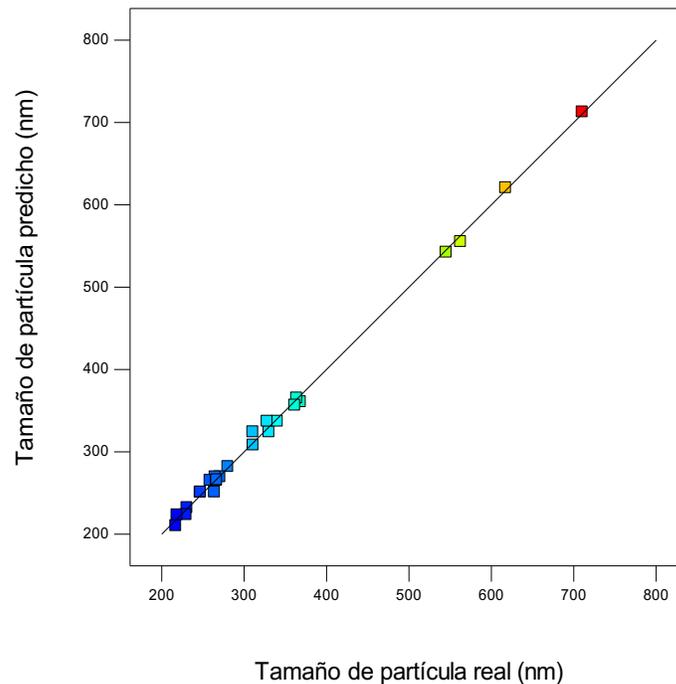


Figura 19. Gráfico de tamaño de partícula predicho vs tamaño de partícula real.

Una forma de verificar el supuesto de varianza constante (o que los tratamientos tienen la misma varianza) es graficando los predichos contra los residuos o

residuales. El residuo o residual se define como la diferencia entre el valor observado en cierto tratamiento y la respuesta predicha por el modelo para tal tratamiento. La figura 19 muestra el gráfico de residuales estudentizados externamente contra el tamaño de partícula predicho. La varianza de las observaciones originales en la gráfica es una dispersión aleatoria, es decir sin ningún patrón claro y contundente, que indica que la varianza es constante para todos los valores de respuesta.

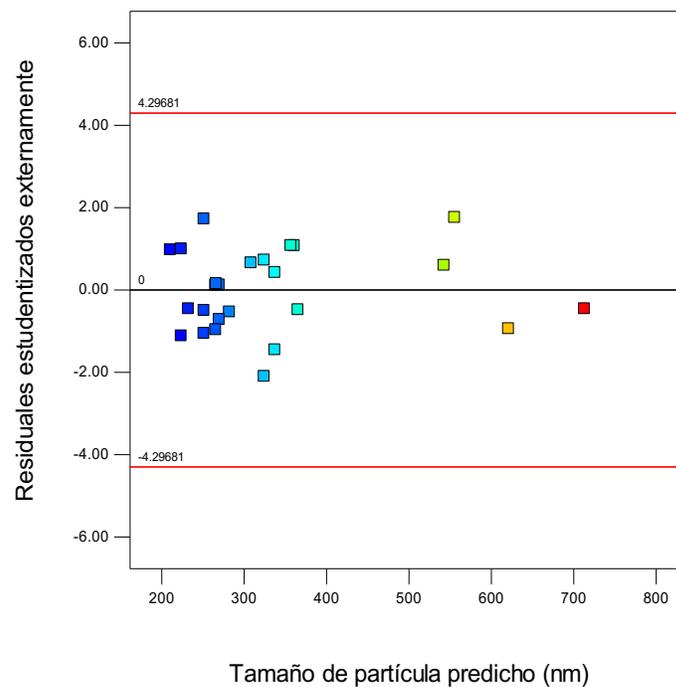


Figura 20. Gráfico de residuales estudentizados externamente vs tamaño de partícula predicho.

El gráfico de índice de polidispersión predicho contra el índice de polidispersión real (figura 21) confirma la alta correlación entre las predicciones del modelo demostrada anteriormente mediante los coeficientes presentados en la tabla 11.

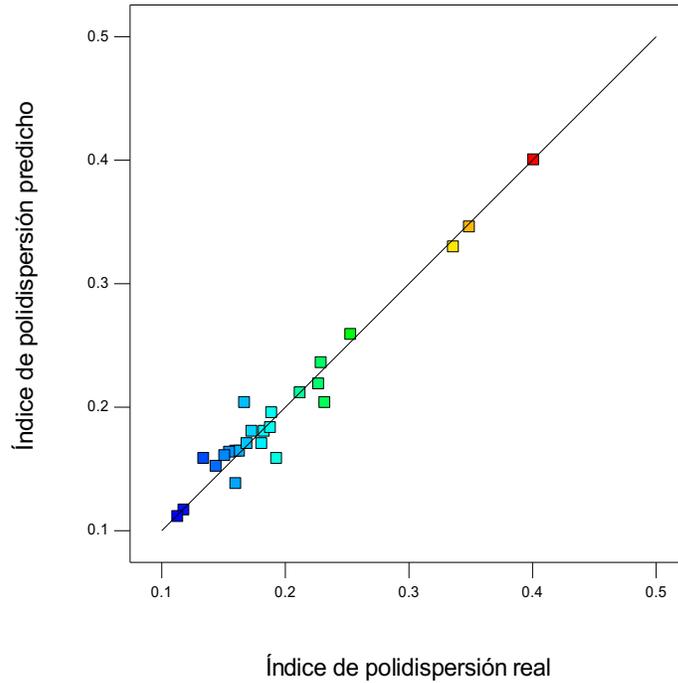


Figura 21. Gráfico de índice de polidispersión predicho vs índice de polidispersión real.

La figura 22 muestra muestra el gráfico de residuales estudentizados externamente contra el índice de polidispersión predicho. Se puede observar que la distribución de los tratamientos es aleatoria, indicando una varianza constante entre los valores de respuesta.

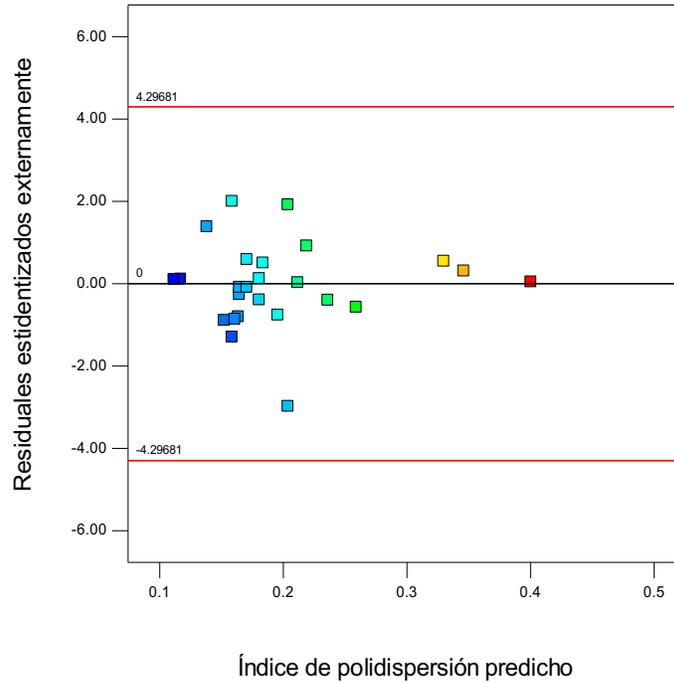


Figura 22. Gráfico de residuales estandarizados externamente vs índice de polidispersión predicho.

La figura 23 muestra que el gráfico del rendimiento predicho contra el rendimiento real donde se puede observar una menor correlación entre los datos mostrados respecto al análisis de las variables de respuesta anteriores. El hecho de que los coeficientes de determinación no exhiban valores altos podría haber sido el resultado de estos términos insignificantes, como se muestra en la tabla 12.

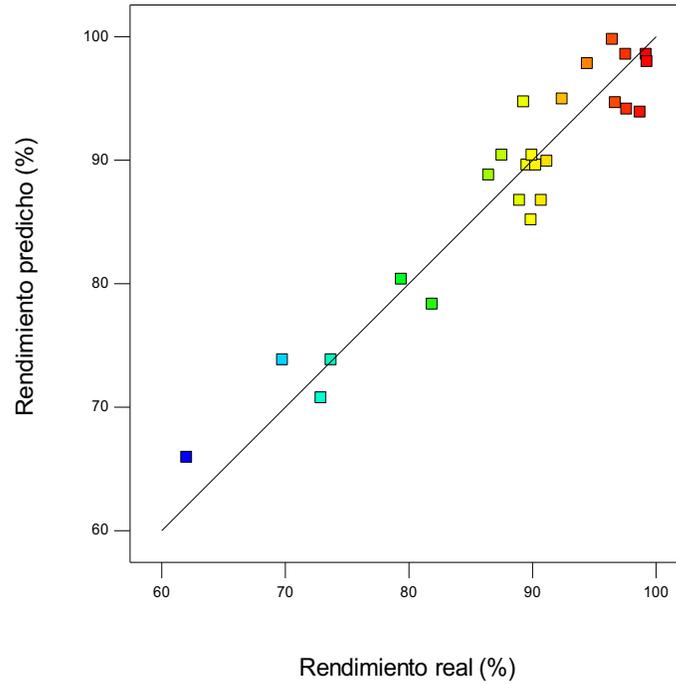


Figura 23. Gráfico de rendimiento predicho vs rendimiento real.

Sin embargo, nuevamente en la figura 24 se muestra evidencia gráfica del cumplimiento del supuesto de varianza constante, ahora para la respuesta de rendimiento pues los tratamientos presentan una distribución aleatoria.

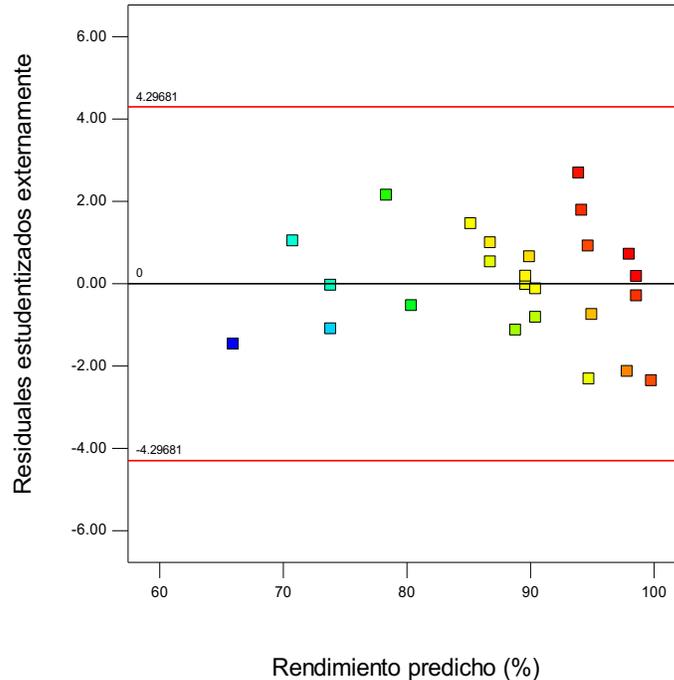


Figura 24. Gráfico de residuales estudentizados externamente vs rendimiento predicho.

VI.4.3. Trazado y optimización de la superficie de respuesta

Las superficies de respuesta 3-D y los gráficos de contorno se han utilizado para ilustrar el efecto de las principales interacciones entre dos variables en el tamaño e índice de polidispersión de las NPs y en el rendimiento de proceso. La superficie de respuesta que muestra el efecto de la concentración de polímero y la velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula se presenta en la figura 25. Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de polímero en la fase orgánica, el tamaño de partícula aumenta a una misma concentración de estabilizante y tiempo de agitación. Este efecto se ha reportado con anterioridad en la preparación de NPs por el método de emulsificación-difusión y puede ser explicado por los siguientes efectos ampliamente discutidos: (1) el número de cadenas de polímero por unidad de volumen de disolvente y (2) el efecto de la concentración de polímero sobre la viscosidad de la fase orgánica. Con el incremento en la concentración de PS en la fase orgánica, el número de cadenas

poliméricas por unidad de volumen de disolvente incrementa. Por lo tanto, el disolvente orgánico que se difunde en la fase acuosa contiene más cadenas de PS y forma partículas de mayor tamaño (Kwon *et al.*, 2001). En segundo lugar, cuando la viscosidad de la fase oleosa aumenta con el aumento de la concentración del polímero, se obtiene una mayor resistencia a la transferencia de masa, lo que dificulta la formación de nanopartículas durante la etapa de difusión.

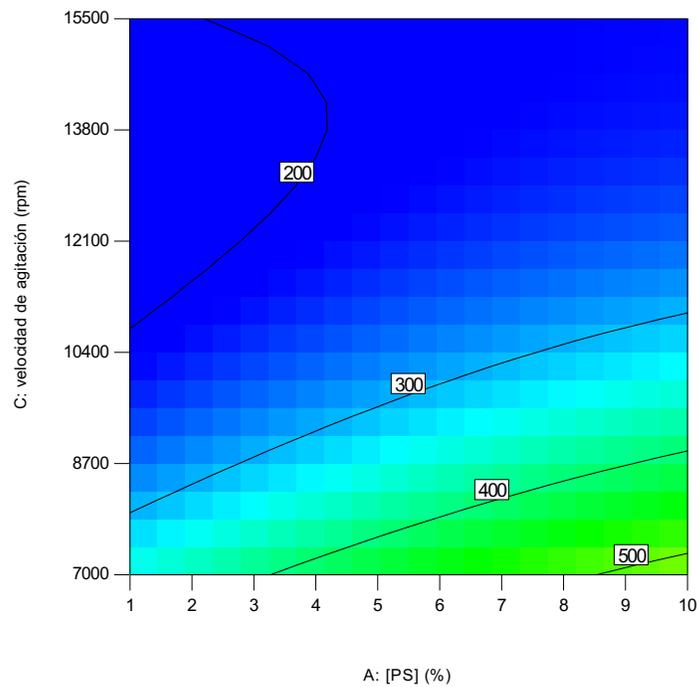
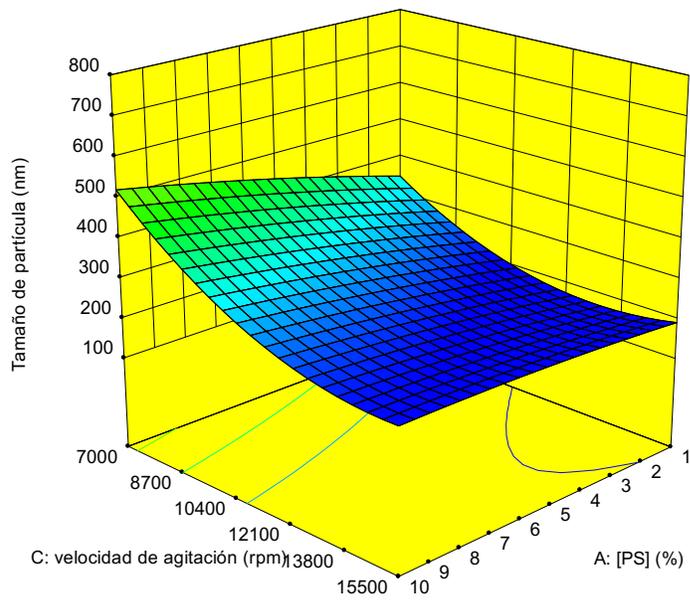


Figura 25. Efecto de la concentración de polímero y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno.

Por otra parte, en las figuras 25, 26 y 27 se observa que un aumento en la velocidad de agitación disminuye el tamaño de partícula. Se obtienen velocidades de cizallamiento más altas a rpm mayores. Por lo tanto, a las concentraciones de PS seleccionadas, las gotas de la emulsión formada se descomponen a un tamaño más pequeño, lo que conduce a partículas más pequeñas con un aumento en la velocidad de agitación. El valor del coeficiente correspondiente a la velocidad de agitación, dentro de la ecuación cuadrática que describe el efecto de las variables independientes (ecuación 1), indica que esta es la variable que tiene un mayor efecto sobre el tamaño de partícula.

La figura 26 muestra el efecto de la concentración de estabilizante sobre el tamaño de partícula. El aumento en la concentración de PVA disminuye el tamaño de partícula. Cuando el PVA, un polímero hidrosoluble que actúa como surfactante, pueden intervenir varios mecanismos de estabilización. Cuando las cadenas de PVA interactúan en la interfase PS/AcOEt, se produce una reducción en la tensión interfacial junto con la estabilización mecánica y estérica. Además, las cadenas de PVA no adsorbidas en la solución afectan la viscosidad del medio continuo y controlan la cinética de la formación de gotas y ayudan en la estabilización hidrodinámica (Galindo-Rodríguez *et al.*, 2004). Esta interacción compleja de varios mecanismos da como resultado un tamaño de partícula que varía en tamaño cuando se varía la concentración de PVA.

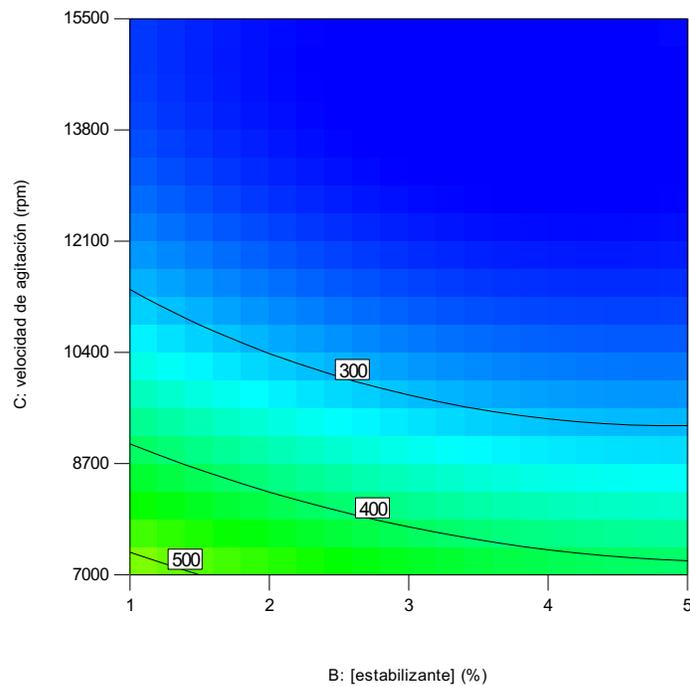
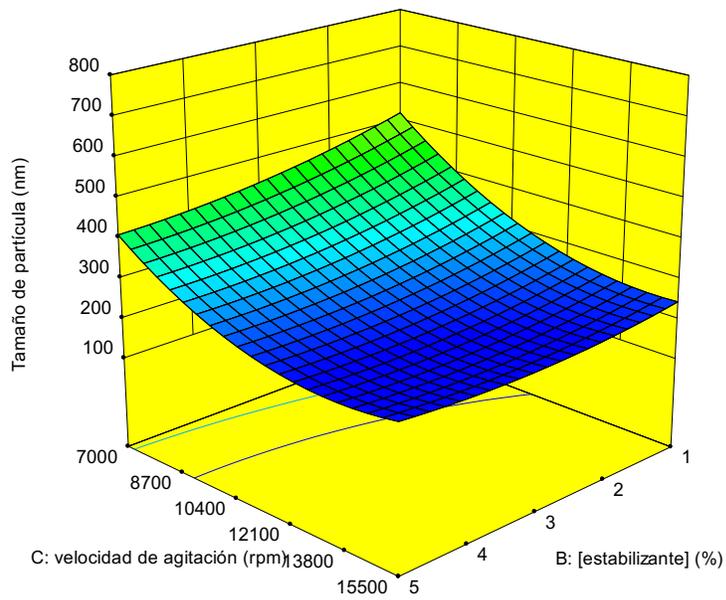


Figura 26. Efecto de la concentración de estabilizante y velocidad de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno.

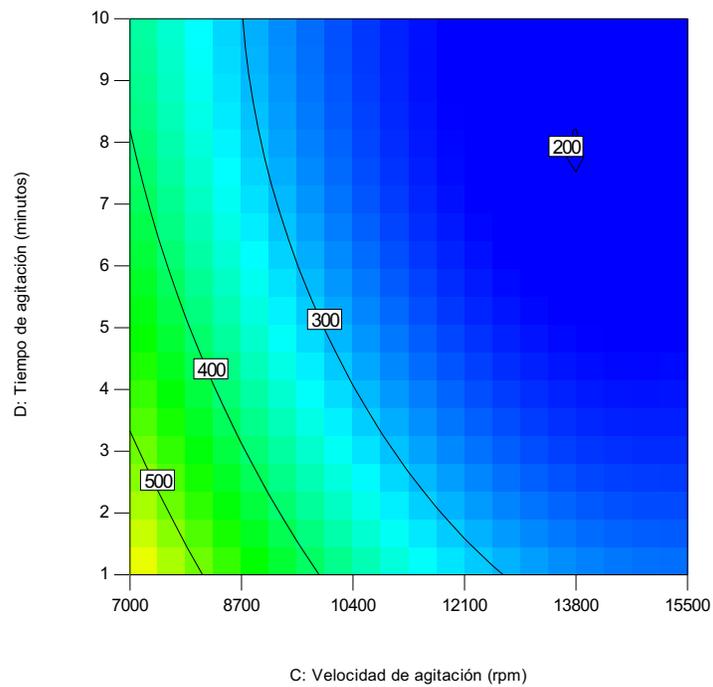
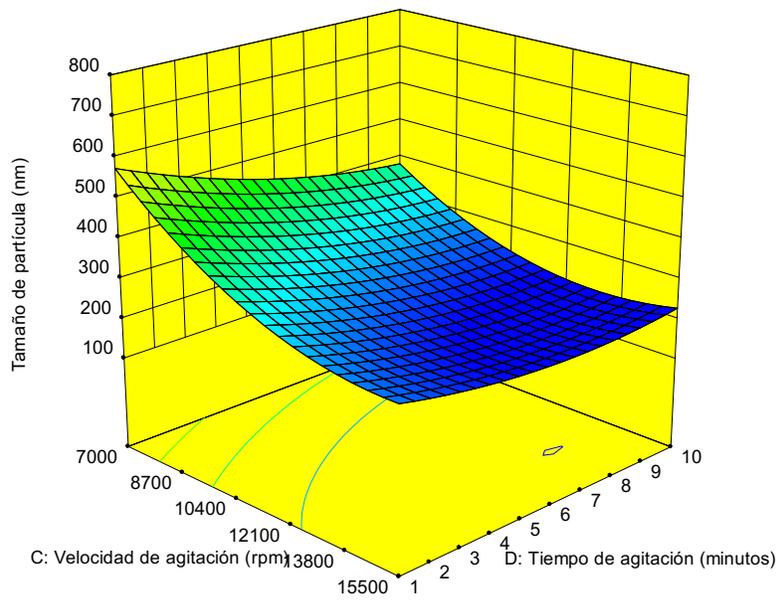


Figura 27. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de agitación sobre el tamaño de partícula. Gráficos de superficie 3D y contorno.

La figura 28 indica que a mayor concentración de estabilizante, menor es el PDI. Esto sugiere que la presencia de suficientes cadenas de polímero de PVA conduce a una excelente cobertura y estabilización adecuada de las gotas de emulsión, lo que permite obtener distribuciones de NP homogéneas.

Así, la estabilización del PVA adsorbido en la interfase AcOEt/agua se puede resumir de la siguiente manera: (1) Con un contenido bajo de PVA en la fase acuosa, cuando hay cadenas poliméricas insuficientes para cubrir completamente las gotitas de emulsión, se produce coalescencia resultando en emulsiones y NPs muy heterogéneas; y, (2) Por encima de una concentración crítica, en la que hay suficiente PVA presente para proporcionar una excelente cobertura superficial, la eficacia de coalescencia disminuye y el tamaño de gota permanece estable, lo que conduce a distribuciones de tamaño uniformes de NP (Quintanar-Guerrero *et al.*, 2012).

De acuerdo a la ecuación 2, la variable independiente que tiene la mayor influencia sobre el PDI es el tiempo de agitación. De acuerdo a las figuras 28 y 29, un mayor tiempo de agitación provoca un menor PDI. Un mayor tiempo de agitación permite homogenizar el tamaño de glóbulo formado durante la etapa de emulsificación provocando la formación de NPs poliméricas más homogéneas.

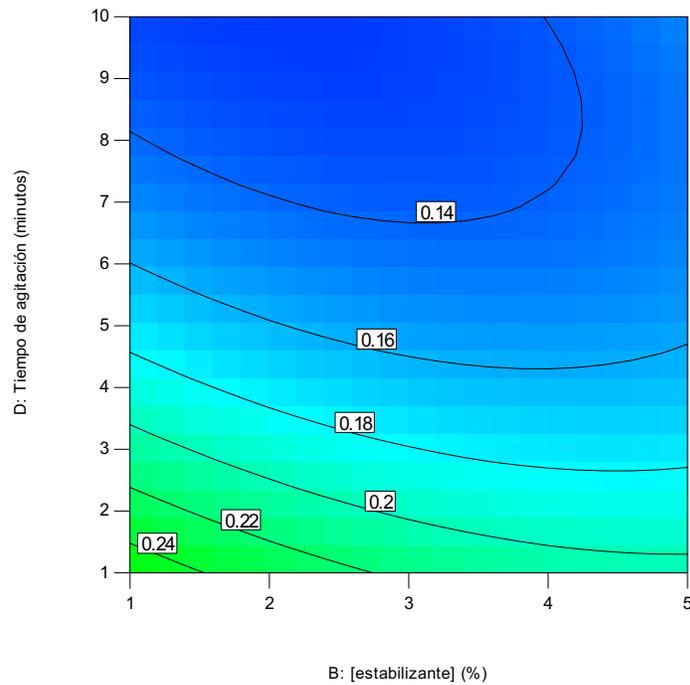
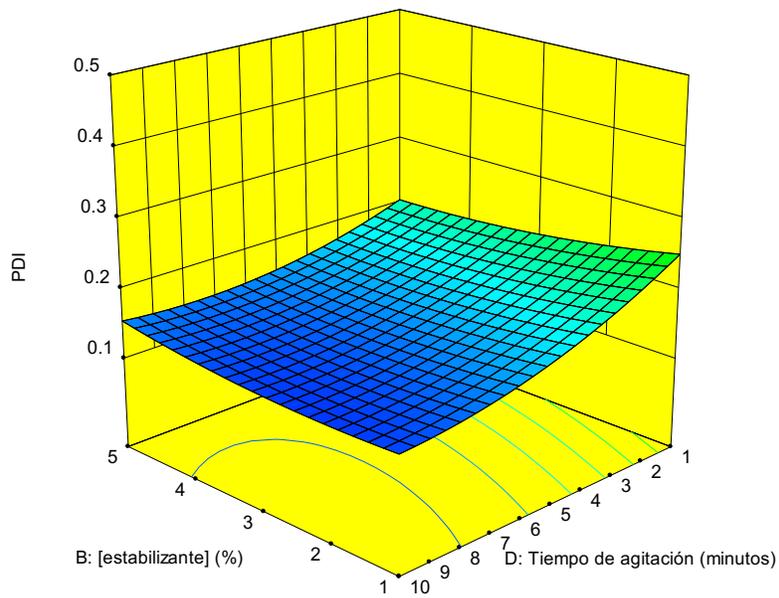


Figura 28. Efecto de la concentración de estabilizante y tiempo de agitación sobre el índice de polidispersión (PDI). Gráficos de superficie 3D y contorno.

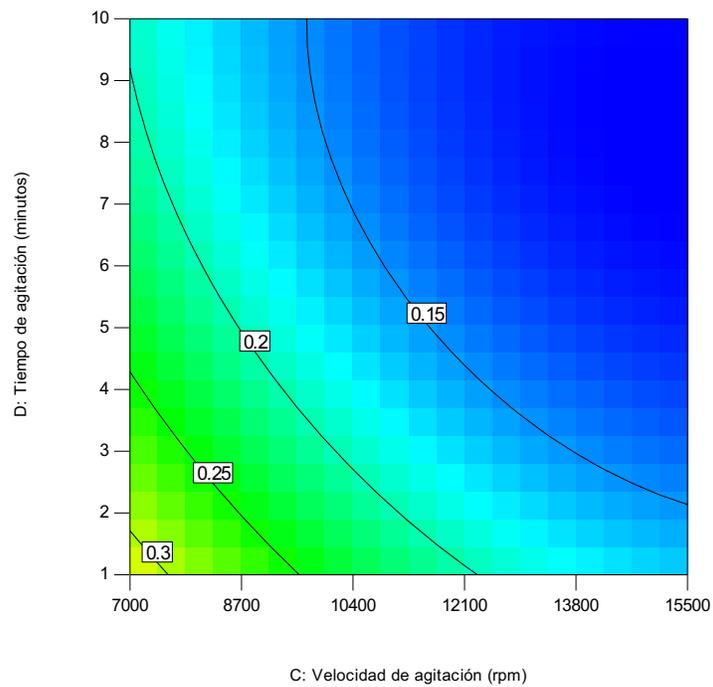
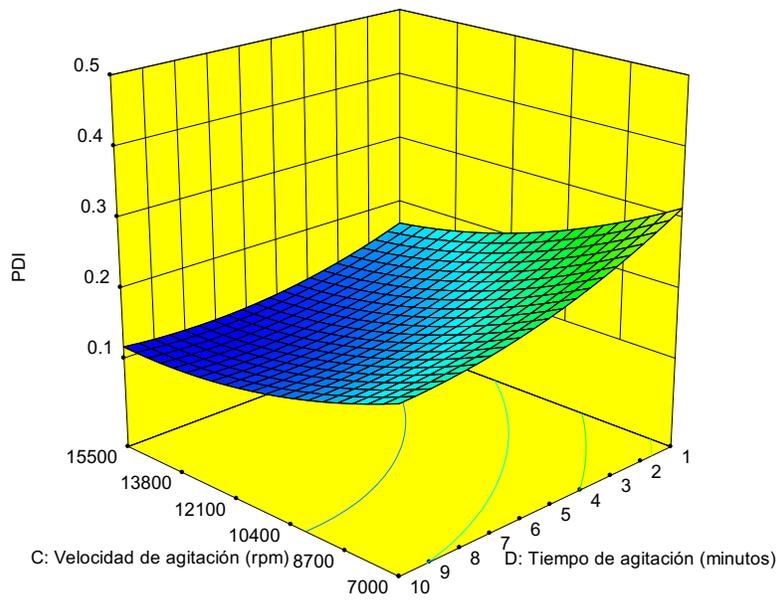


Figura 29. Efecto de la velocidad de agitación y tiempo de agitación sobre el índice de polidispersión (PDI). Gráficos de superficie 3D y contorno.

Las figuras 30 y 31 muestran que a medida que la concentración de polímero disminuye, el rendimiento de proceso aumenta. La ecuación 3 indica que la variable que tiene un mayor efecto sobre el rendimiento de formación de NPs es la concentración de polímero.

Durante la formación de las NPs de acuerdo al mecanismo propuesto para la formación de NPs por el método de emulsificación difusión (Quintanar-Guerrero *et al.*, 1997), la difusión del solvente desde los glóbulos a la fase acuosa lleva moléculas de polímero, formando localmente regiones sobresaturadas. A mayor concentración de polímero la probabilidad de que las moléculas de polímero coalescan aumenta. Por el contrario, el efecto protector del estabilizante evita el fenómeno de coalescencia por lo que a mayor concentración de PVA, mayor es el rendimiento de formación de NPs.

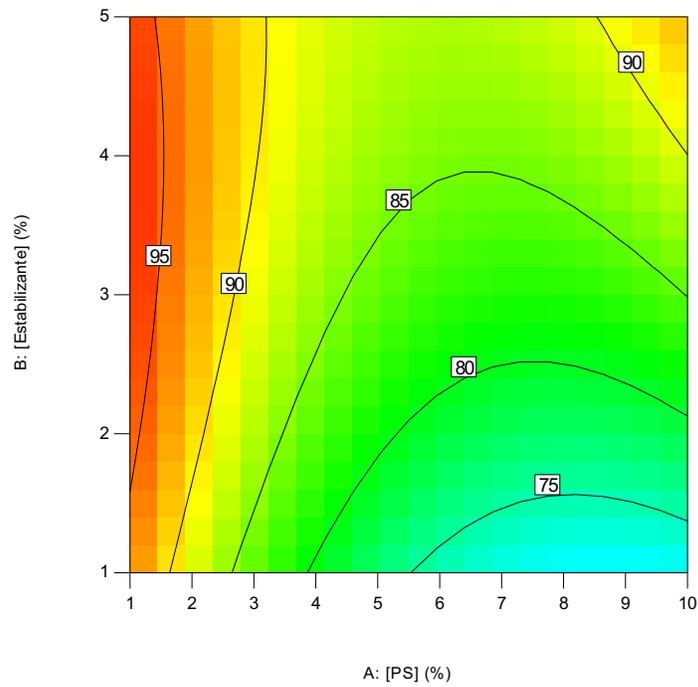
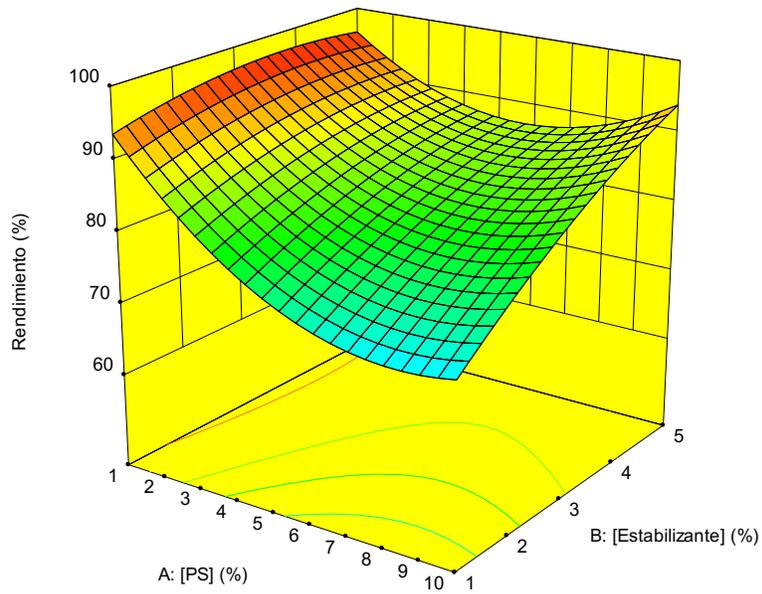


Figura 30. Efecto de la concentración de polímero y concentración de estabilizante sobre el rendimiento de proceso. Gráficos de superficie 3D y contorno.

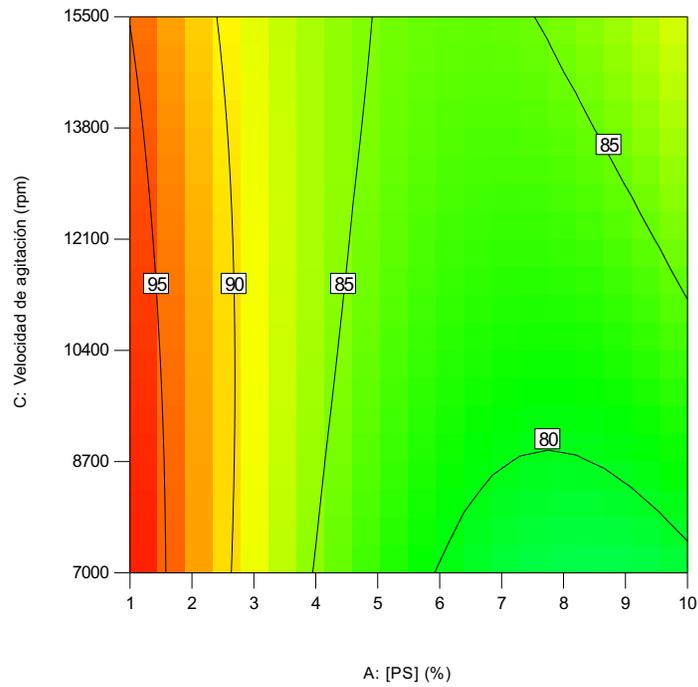
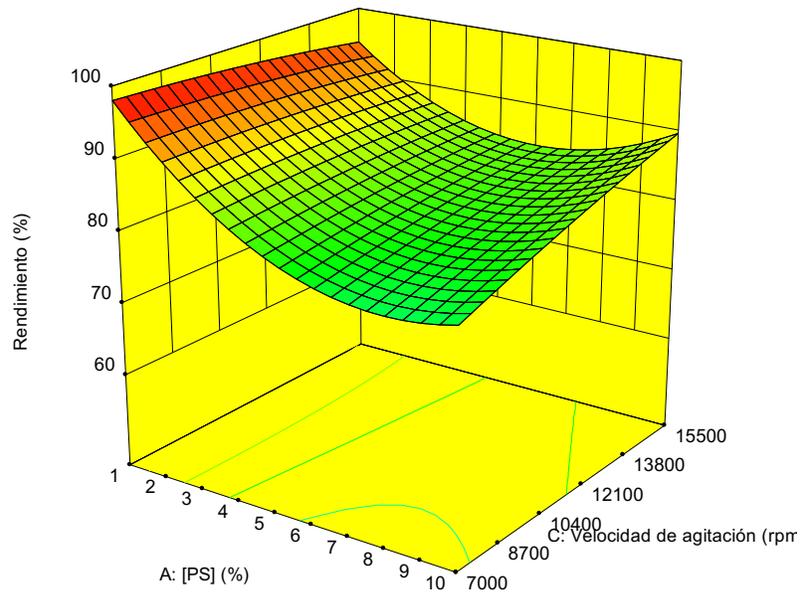


Figura 31. Efecto de la concentración de polímero y velocidad de agitación sobre el rendimiento de proceso. Gráficos de superficie 3D y contorno.

VI.4.4. Optimización

La función de deseabilidad se aplicó para investigar la validez del modelo predicho con el fin de determinar las condiciones óptimas para la producción de nanopartículas de PS con el tamaño mínimo, el menor índice de polidispersión y mayor rendimiento de proceso. Se seleccionó la optimización numérica del software de diseño de experimentos (DOE) para obtener el valor máximo de la función de deseabilidad ($D = 0.949$) de acuerdo con la ubicación de los puntos específicos de los factores controlables.

De acuerdo con el criterio de ANOVA en las tablas 10-12, dado que el valor p es <0.0500 , el objetivo principal de este estudio es abordar los factores de importancia, estos son la concentración de polímero (A), la concentración de estabilizante (B), la velocidad de agitación (C) y el tiempo de agitación (D). Cada uno de estos factores fue asignado dentro de un rango de opción. El segundo objetivo de este estudio fue evaluar los efectos de todos estos factores con el fin de minimizar el tamaño de partícula. Al aplicar el software DOE, el tamaño mínimo de partícula se calculó en 225.8 nm, el PDI en 0.158 y rendimiento en 97.1% con los siguientes valores como las variables independientes: [PS] 10%, [estabilizante] 4.8%, agitación de 15500 rpm y 7 minutos, como se indica en la figura 31. El tamaño promedio de partícula obtenido experimentalmente fue de 222.7 ± 3.8 nm; el PDI de 0.155 ± 0.038 ; y el rendimiento de 93.1 ± 1.3 % lo que concuerda bien con los resultados obtenidos del análisis de optimización del modelo.

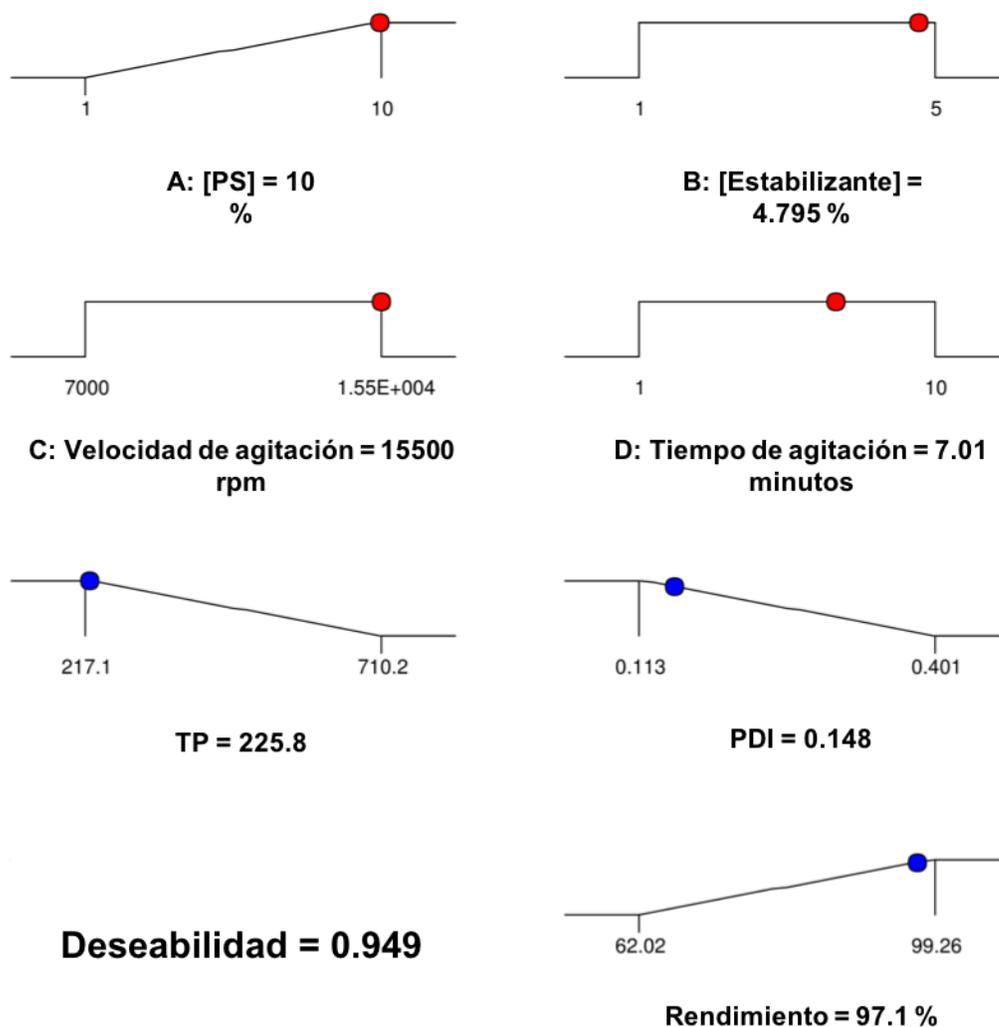


Figura 32. Tamaño de partícula (TP), índice de polidispersión (PDI) y rendimiento como se derivan del modelo pronosticado RSM usando condiciones óptimas.

VI.5. Nanocápsulas

La preparación de nanocápsulas (NCs) de PS se realizó con el objetivo de predecir la factibilidad de utilizar poliestireno recuperado para encapsular aceites de interés en diferentes campos tecnológicos. Para ello se siguieron las condiciones óptimas obtenidas mediante el modelo pronosticado de RSM (figura 32) con la incorporación de aceite mineral durante la preparación de la fase orgánica en una proporción de 500 μL de aceite por cada 200 mg de polímero. Los resultados de la caracterización de las NCs de PS se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Caracterización de NCs de PS y aceite mineral.

| NCs de PS (n=3) | |
|--------------------------|---------------|
| Tamaño de partícula (nm) | 373.9 ± 8.5 |
| Índice de polidispersión | 0.229 ± 0.026 |
| Rendimiento (%) | 95.14 ± 1.3 |
| Potencial zeta (mV) | -27.8 ± 0.6 |

El tamaño de partícula para las NCs preparadas resultó mayor (373.9 ± 8.5 nm) al de las nanoesferas (NEs) preparadas mediante condiciones optimizadas (222.7 ± 3.8 nm). Estudios comparativos entre la preparación de NEs y NCs bajo las mismas condiciones experimentales (a excepción, por supuesto, de la incorporación de aceite a la formulación) ha demostrado que las NCs, debido a su estructura, presentan un mayor tamaño que las NEs (Valente *et al.*, 2013).

El alto porcentaje de rendimiento indica que la mayor parte del polímero se incorporó en la formación de las NCs y que la proporción aceite/polímero resultó adecuada. El aumento en el índice de polidispersión respecto a las NEs se puede explicar debido al aumento de la viscosidad que pudo producirse por la incorporación del aceite a la formulación produciendo una emulsión más heterogénea que produce NPs más polidispersas.

VI.6. Microscopía electrónica de barrido

La figura 33 muestra las micrografías obtenidas por SEM de la formulación optimizada de NPs de PS. Se pueden observar partículas esféricas de tamaño nanométrico, uniforme y superficie lisa sin la formación de agregados.

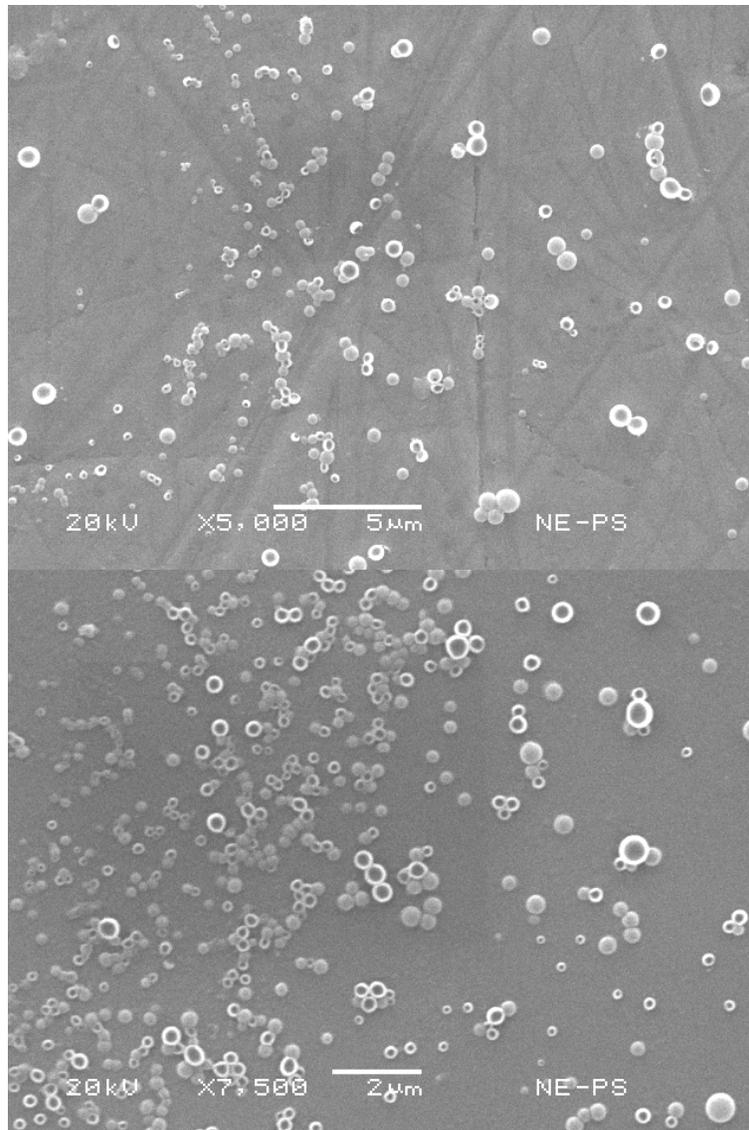


Figura 33. Micrografías SEM obtenidas para formulación optimizada de NEs de PS a 5,000x y 7,500x.

Por otra parte, se realizó un análisis por SEM para la formulación optimizada nanocápsulas con aceite mineral. La figura 34 muestra las partículas preparadas, con forma esférica y tamaño nanométrico, sin la formación de agregados importantes y una distribución de tamaño más amplia que la reportada en NEs, en conformidad con el resultado de PDI obtenido mediante DLS (tabla 13).

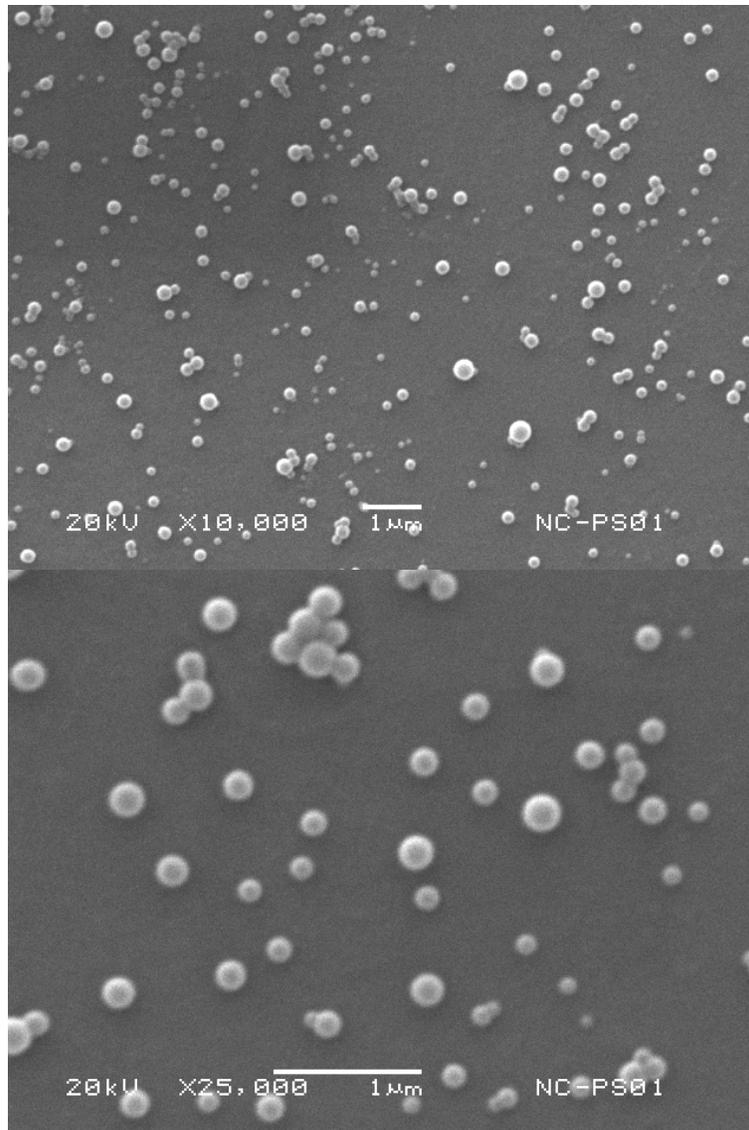


Figura 34. Micrografías SEM obtenidas para formulación optimizada de NCs de PS a 10,000x y 25,000x.

VI.7. Calorimetría diferencial de barrido

Las curvas obtenidas usando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ofrecen información sobre las transiciones que ocurren en el material debido a la acción de la temperatura. Las variaciones de estas transiciones develan los cambios de estructura ocurridos en el material. La figura 35 muestra los resultados del análisis por DSC de muestras de EPS recuperado, EPS densificado después del tratamiento térmico descrito anteriormente, una muestra liofilizada de NPs de PS obtenidas después de la optimización del método de preparación y una muestra liofilizada de

NCs encapsulando aceite mineral. Para este estudio se utilizó como referencia poliestireno de uso general (PM ~192,000 Da, Sigma-Aldrich, E.U.A.). Como se puede observar, el PS tiene una naturaleza amorfa.

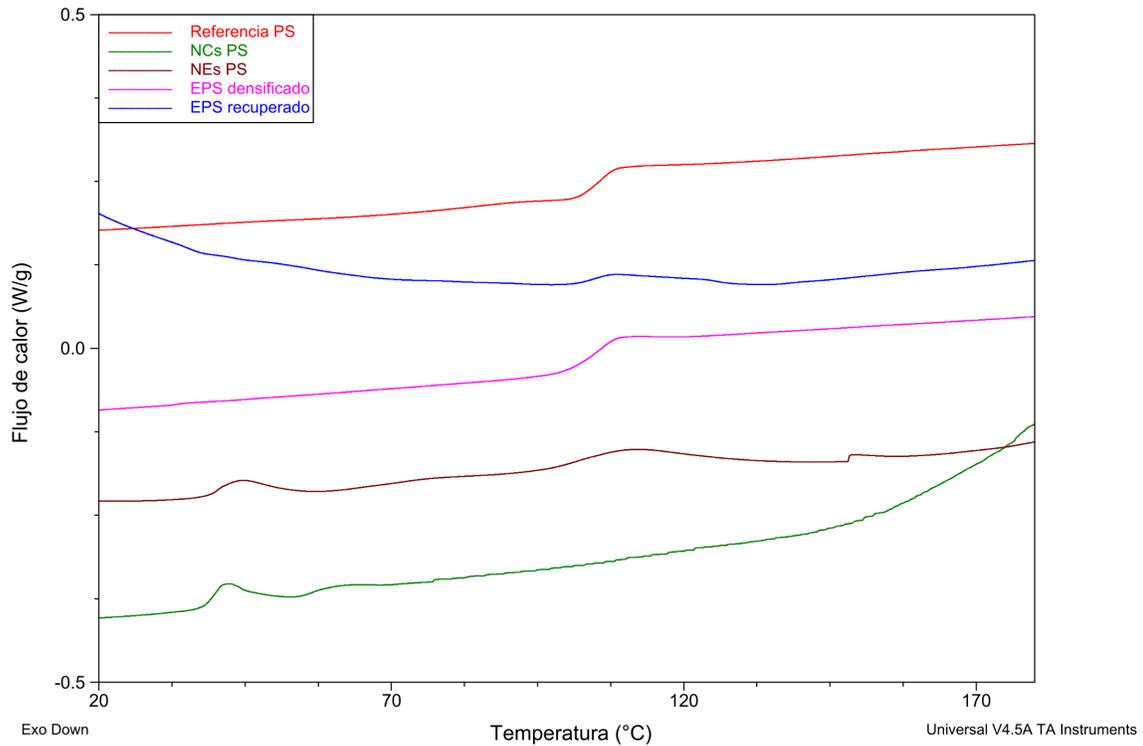


Figura 35. Resultados del análisis por calorimetría diferencial de barrido para la caracterización de desechos de PS recuperado, EPS densificado térmicamente, la formulación optimizada de NPs de PS y NCs de PS.

La curva correspondiente al EPS densificado (curva magenta), es decir, el poliestireno de desecho tratado térmicamente muestra una gran similitud a la curva del PS virgen utilizado como referencia (curva roja). El cambio en la línea base alrededor de los 100°C indica la transición vítrea del PS, coincidiendo con lo reportado en la literatura (Samper *et al.*, 2010). Este resultado demuestra que el método de densificación del EPS es adecuado pues no provoca cambio o degradación del polímero. La curva obtenida del EPS recolectado y sin tratar (curva azul) también muestra la transición vítrea del polímero sin embargo se observa una pendiente negativa a temperaturas menores. Esto se puede deber a la evaporación de los gases contenidos en la estructura celular del EPS.

Las NEs de PS preparadas mediante condiciones óptimas muestran una curva similar a la del PS virgen con un evento cercano a los 100°C. En la curva correspondiente a las NCs no se observa claramente el cambio en la línea base cercano a los 100 °C correspondiente a la transición vítrea del PS debido a la composición misma del sistema nanoparticulado abundante en aceite, que compone el núcleo, y deficiente en polímero, que compone la membrana externa.

Mehta *et al.* (1995) han determinado las diversas transiciones físicas del EPS utilizando microscopía electrónica de barrido, calorimetría de barrido diferencial y análisis termogravimétrico. También han investigado el efecto de la densidad del polímero y la estructura de las perlas sobre las características de degradación. Han demostrado que las perlas de polímero colapsan a aproximadamente 110-120°C cuando se exponen a temperaturas elevadas. Las perlas colapsadas se funden a 160°C y comienzan a vaporizarse a temperaturas superiores a aproximadamente 275 °C, mientras que la volatilización completa se produce en el intervalo de temperatura de 460-500 °C.

VI.8. Uso de NPs de PS como recubrimiento polimérico en materiales de construcción

Existe un interés creciente en la aplicación de nanomateriales en la industria de la construcción principalmente debido a sus características percibidas positivamente, que incluyen propiedades térmicas, comportamiento de la humedad, eficiencia energética, mejora de la calidad del aire, autolimpieza y efectos antibacterianos. Con el propósito de evaluar el uso de la formulación optimizada como recubrimiento polimérico sobre materiales de construcción, se evaluó la absorción de agua sobre ladrillo rojo recubierto siguiendo el estándar ASTM C67-08. La prueba de absorción de agua se realizó comparando un grupo de ladrillos sin recubrir, un grupo con una mano de recubrimiento y un tercer grupo con dos manos de formulación. Los resultados la absorción de agua a las 5 y 24 horas de inmersión se muestran en la figura 36.

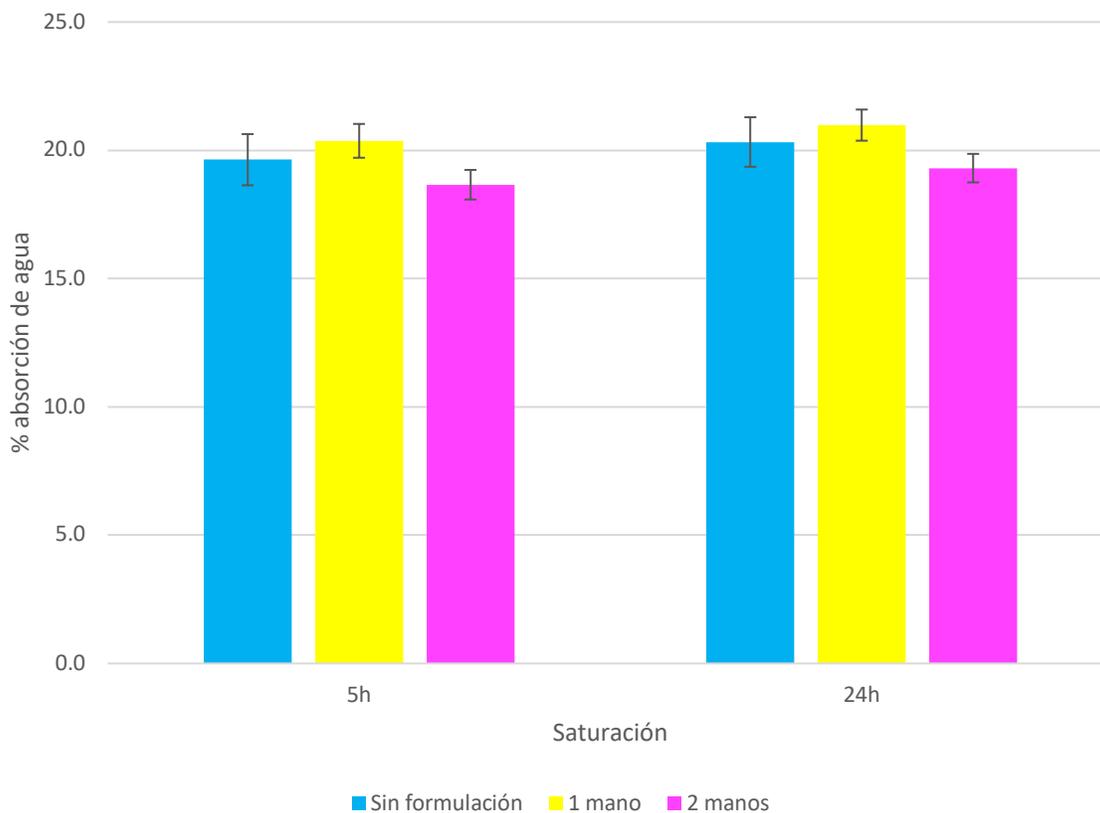


Figura 36. Efecto de las NPs de PS como recubrimiento de ladrillo rojo sobre el porcentaje de absorción de agua.

Los resultados muestran una nula disminución del porcentaje de absorción de agua para aquel grupo de ladrillos que fue recubierto con una sola mano de formulación. Esto se debió a que la formulación de NPs es altamente dispersable en agua por lo que la interacción con la superficie del ladrillo es muy baja. Esto quedó de manifiesto debido al aspecto turbio del agua de inmersión al finalizar la prueba. Además, a la temperatura de evaluación a la que se realizó la prueba (25°C) se encuentra muy por debajo de la Tg por lo que no se logra la cohesividad entre las nanopartículas de PS para la formación de un filme hidrofóbico sobre la superficie del ladrillo. Posiblemente la alta porosidad del sustrato requiere una mayor incorporación de formulación capaz de recubrir completamente su superficie. Esta podría ser la razón por la cual sí se observa una ligera disminución en el porcentaje de absorción de agua para los ladrillos recubiertos con dos manos de formulación.

El uso de plastificantes en la formulación así como el tratamiento térmico posterior a la aplicación de las NPs sobre el sustrato podrían contribuir a mejorar las propiedades de la formulación como recubrimiento hidrofóbico debido a que la formación de una película continua, transparente y libre de grietas depende entonces de la temperatura mínima de formación de la película (MFFT) del polímero (Steward *et al.*, 2000).

Incorporación de la suspensión optimizada de NPs en la preparación de placas de yeso

Otra de las aplicaciones de las NPs de poliestireno desarrolladas fue su incorporación en la preparación de placas de yeso destinadas a la construcción. El yeso se ha utilizado como material de construcción durante varios siglos y siempre está presente en los edificios modernos. Con una demanda inicialmente impulsada por la devastación estructural masiva de la Segunda Guerra Mundial, el panel de yeso es un producto que transformó el uso del yeso como material de construcción. Los productos de placas de yeso tienen un cierto nivel de agua en el papel, y el agua se une químicamente al yeso. En circunstancias normales, esta agua no es perjudicial para el rendimiento de la placa de yeso. Es bien sabido que los productos de paneles de yeso están sujetos a daños por el agua y la humedad alta. Este daño emerge como la delaminación y el deterioro del núcleo de los paneles ya que la placa de yeso puede actuar como una esponja para absorber la humedad.

Los resultados de la absorción de agua en placas de yeso a diferentes cantidades de formulación añadida se muestran en la figura 37. Las placas preparadas (tabla 7) fueron comparadas con un blanco sin producto incorporado y con una emulsión comercial desarrollada anteriormente por nuestro grupo de trabajo. Se puede observar que a menores cantidades de suspensión de NPs agregadas la absorción de agua es incluso mayor a la obtenida en el blanco. Esto se puede entender debido a la pérdida de NPs desde la placa de yeso por difusión hacia el baño de inmersión provocando un aumento en la porosidad de la placa lo que lleva a una mayor absorción de agua. Al aumentar la cantidad de formulación el porcentaje de absorción disminuye. Más allá de un verdadero efecto de la formulación sobre la

absorción de agua, se puede intuir que a medida que se añade más formulación en la preparación de yeso, el porcentaje disminuye debido a la pérdida peso en consecuencia de la difusión de una mayor cantidad de NPs lo que provoca una porosidad más evidente sobre la superficie de las placas.

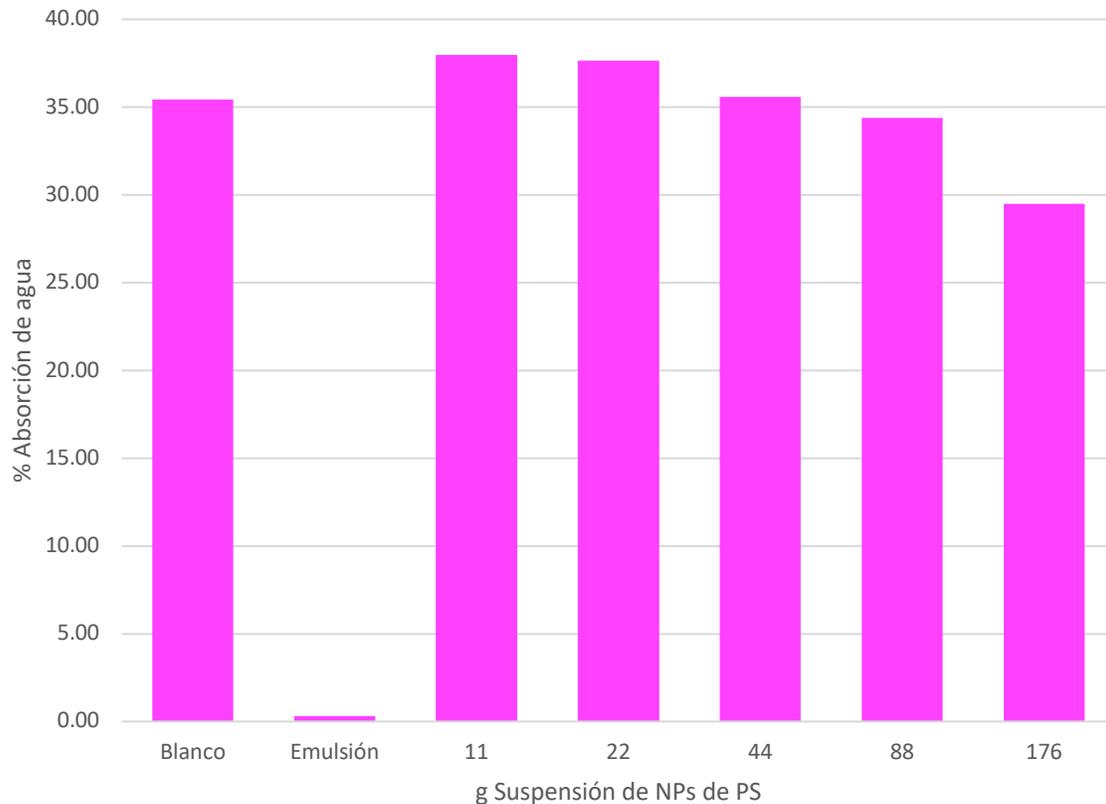


Figura 37. Efecto de la cantidad de suspensión incorporada a la preparación de placas de yeso sobre el porcentaje de absorción de agua.

Al igual que en la evaluación de las NPs como recubrimiento polimérico, la falta de adhesión al sustrato y cohesión entre las partículas poliméricas provoca la pérdida de formulación agregada. Es evidente que la formulación requiere de componentes, como plastificantes que aseguren la 'coalescencia', es decir, la compactación, deformación, cohesión e interdifusión de las cadenas poliméricas de las partículas individuales de PS (Prosser *et al.*, 2012; Steward *et al.*, 2000).

VII. CONCLUSIONES

Se logró desarrollar un método basado en la técnica de emulsificación-difusión por desplazamiento de disolvente (AcOEt) para obtener nanopartículas de poliestireno a partir de material de reciclaje. Esta metodología contempla el tratamiento de las muestras desde la recolección de los residuos de EPS hasta la evaluación de los sistemas nanoparticulados.

De entre los métodos de preparación de nanopartículas evaluados se seleccionó el método de emulsificación-difusión mediante desplazamiento de disolvente por destilación, debido a que permite obtener NPs altamente concentradas con tamaños de partícula controlables desde 217 hasta 710 nm con estrecho PDI (<0.25) y alto rendimiento de proceso ($<90\%$).

Mediante un enfoque basado en el diseño de experimentos, se lograron evaluar los efectos e interacciones entre las variables independientes que influyen en el tamaño de partícula, índice de polidispersión y rendimiento de proceso. El diseño I-óptimo propuesto demostró ser una herramienta adecuada para la optimización de las condiciones en la preparación de NPs de PS.

La metodología desarrollada contribuye a ser una alternativa más para el tratamiento de residuos sólidos urbanos y la obtención de un producto de valor agregado debido a las amplias aplicaciones potenciales en diferentes campos tecnológicos.

Entre las aplicaciones evaluadas se demostró que los sistemas preparados tienen un ligero efecto en la absorción de agua en materiales de construcción (reducción de hasta 5% en el porcentaje total de absorción de agua al incorporarse en la preparación de placas de yeso).

Finalmente, se demostró la posibilidad de emplear EPS de desecho para la preparación de NCs siguiendo la metodología desarrollada propuesta mediante la incorporación de aceites durante el proceso de fabricación.

VIII. PERSPECTIVAS

Realizar estudios de escalamiento que consideren la factibilidad de la metodología desarrollada de ser empleada de manera industrial ampliando el tamaño de los lotes, así como un análisis de costos para su implementación.

Complementar la caracterización de las NCs de PS mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y determinación densidad isopícnica para evidenciar la estructura capsular de estos sistemas.

Evaluar el uso de plastificantes y otros componentes de formulación para mejorar las propiedades de formación de película para el uso de las NPs de PS como recubrimiento polimérico.

Ampliar las potenciales aplicaciones tecnológicas que pueden presentar las NPs desarrolladas en diferentes campos como por ejemplo recubrimientos activos para la protección de alimentos gracias a la capacidad del PS de encapsular aceites (Galindo-Pérez *et al.*, 2015; Zambrano-Zaragoza *et al.*, 2011; Zambrano-Zaragoza *et al.*, 2017). Actualmente se trabaja en ello en colaboración con el Laboratorio de Procesos de Transformación y Tecnologías Emergentes de Alimentos de la FES-Cuautitlán.

Actualmente nuestro grupo de trabajo tomó en cuenta a las NPs de PS obtenidas por la metodología desarrollada para su uso en la recuperación del petróleo crudo debido a las propiedades hidrofóbicas del polímero y de tamaño de partícula, con resultados a presentarse en posteriores trabajos de posgrado con la potencial aplicación en pozos petroleros en México.

IX. REFERENCIAS

- Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S., & Fessi, H. (2006). Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58(15), 1688–1713. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.017>
- Achillas, D. S., Kanellopoulou, I., Megalokonomos, P., Antonakou, E., & Lappas, A. A. (2007). Chemical Recycling of Polystyrene by Pyrolysis: Potential Use of the Liquid Product for the Reproduction of Polymer. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(8), 923–934. <http://doi.org/10.1002/mame.200700058>
- Amianti, M., & Botaro, V. R. (2008). Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP). *Cement and Concrete Composites*, 30(1), 23–28. <http://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.05.014>
- Amoabediny, G., Haghirsadat, F., Naderinezhad, S., Helder, M. N., Akhouni Kharanaghi, E., Mohammadnejad Arough, J., & Zandieh-Doulabi, B. (2018). Overview of preparation methods of polymeric and lipid-based (niosome, solid lipid, liposome) nanoparticles: A comprehensive review. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 67(6), 383–400. <http://doi.org/10.1080/00914037.2017.1332623>
- Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). Applications and societal benefits of plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 1977–1984. <http://doi.org/10.1098/rstb.2008.0304>
- ASTM International. (2002). ASTM C67-02 Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile, 04, 0–10. <http://doi.org/10.1520/C0067-12.2>
- Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Takriff, M. S., & Sopian, K. (2013). Optimization of process parameters using D-optimal design for synthesis of ZnO nanoparticles via sol-gel technique. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 99–105. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.010>
- Brayner, R., Fiévet, F., & Coradin, T. (2013). *Nanomaterials: A danger or a promise?: A Chemical and Biological Perspective*. *Nanomaterials: A Danger or a Promise?: A Chemical and Biological Perspective*. <http://doi.org/10.1007/978-1-84>

4471-4213-3

- Cella, R. F., Mumbach, G. D., Andrade, K. L., Oliveira, P., Marangoni, C., Bolzan, A., ... Machado, R. A. F. (2018). Polystyrene recycling processes by dissolution in ethyl acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(18), 46208. <http://doi.org/10.1002/app.46208>
- Chronopoulou, L., Fratoddi, I., Palocci, C., Venditti, I., & Russo, M. V. (2009). Osmosis Based Method Drives the Self-Assembly of Polymeric Chains into Micro- and Nanostructures. *Langmuir*, 25(19), 11940–11946. <http://doi.org/10.1021/la9016382>
- Crucho, C. I. C., & Barros, M. T. (2017). Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. *Materials Science and Engineering C*, 80, 771–784. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.004>
- Cui, J., & Forsberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 243–263. [http://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](http://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)
- Elizondo, E., Veciana, J., & Ventosa, N. (2012). Nanostructuring molecular materials as particles and vesicles for drug delivery, using compressed and supercritical fluids. *Nanomedicine*, 7(9), 1391–1408. <http://doi.org/10.2217/nnm.12.110>
- Erkut, E., Karagiannidis, A., Perkoulidis, G., & Tjandra, S. A. (2008). A multicriteria facility location model for municipal solid waste management in North Greece. *European Journal of Operational Research*, 187(3), 1402–1421. <http://doi.org/10.1016/j.ejor.2006.09.021>
- FDA. (2017). Q3C — Tables and List Guidance for Industry Q3C — Tables and List Guidance for Industry Q3C — Tables and List Guidance for Industry. *Microsoft Word*, 9765(February), 1–8. Retrieved from <http://www.fda.gov/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/default.htm>
- Fessi, H., Puisieux, F., Devissaguet, J. P., Ammoury, N., & Benita, S. (1989). Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement. *International Journal of Pharmaceutics*, 55(1), R1–R4. [http://doi.org/10.1016/0378-5173\(89\)90281-0](http://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90281-0)
- Galindo-Pérez, M. J., Quintanar-Guerrero, D., Mercado-Silva, E., Real-Sandoval, S.

- A., & Zambrano-Zaragoza, M. L. (2015). The Effects of Tocopherol Nanocapsules/Xanthan Gum Coatings on the Preservation of Fresh-Cut Apples: Evaluation of Phenol Metabolism. *Food and Bioprocess Technology*, 8(8), 1791–1799. <http://doi.org/10.1007/s11947-015-1523-y>
- Galindo-Rodriguez, S., Allémann, E., Fessi, H., & Doelker, E. (2004). Physicochemical parameters associated with nanoparticle formation in the salting-out, emulsification-diffusion, and nanoprecipitation methods. *Pharmaceutical Research*, 21(8), 1428–39. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15359578>
- Ganachaud, F., & Katz, J. L. (2005). Nanoparticles and Nanocapsules Created Using the Ouzo Effect: Spontaneous Emulsification as an Alternative to Ultrasonic and High-Shear Devices. *ChemPhysChem*, 6(2), 209–216. <http://doi.org/10.1002/cphc.200400527>
- Giusti, L. (2009). A review of waste management practices and their impact on human health. *Waste Management*, 29(8), 2227–2239. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.028>
- Grigore, M. (2017). Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers. *Recycling*, 2(4), 24. <http://doi.org/10.3390/recycling2040024>
- Gutiérrez Pulido, H. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2nd ed.). Mexico: McGraw-Hill.
- Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2013). Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2801–2812. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025>
- Hazarika, M., Malkappa, K., & Jana, T. (2012). Particle-size-dependent properties of sulfonated polystyrene nanoparticles. *Polymer International*, 61(9), 1425–1432. <http://doi.org/10.1002/pi.4227>
- Herrera, J. E., & Sakulchaichoen, N. (2016). 14 Microscopic and Spectroscopic Characterization of Nanoparticles. *Drug Delivery Nanoparticles Formulation and Characterization*, 191, 239.
- Higuchi, T., Yabu, H., & Shimomura, M. (2006). Simple preparation of hemispherical polystyrene particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects, 284–285, 250–253.
<http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.042>

- Ibrahim, H., Bindschaedler, C., Doelker, E., Buri, P., & Gurny, R. (1992). Aqueous nanodispersions prepared by a salting-out process. *International Journal of Pharmaceutics*, 87(1–3), 239–246. [http://doi.org/10.1016/0378-5173\(92\)90248-Z](http://doi.org/10.1016/0378-5173(92)90248-Z)
- INEGI. (2013). *Censo Nacional de Gobierno 2011 Gobiernos Municipales y Delegacionales. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales 2011. CNGDM*. Mexico.
- Issam, A. M., Poh, B. T., Abdul Khalil, H. P. S., & Lee, W. C. (2009). Adhesion properties of adhesive prepared from waste polystyrene. *Journal of Polymers and the Environment*, 17(3), 165–169. <http://doi.org/10.1007/s10924-009-0134-y>
- Kan, A., & Demirboğa, R. (2009). A new technique of processing for waste-expanded polystyrene foams as aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(6), 2994–3000. <http://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.07.017>
- Kaszuba, M., McKnight, D., Connah, M. T., McNeil-Watson, F. K., & Nobbmann, U. (2008). Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5), 823–829. <http://doi.org/10.1007/s11051-007-9317-4>
- Kerč, J., & Srčič, S. (1995). Thermal analysis of glassy pharmaceuticals. *Thermochimica Acta*, 248(C), 81–95. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)01949-H](http://doi.org/10.1016/0040-6031(94)01949-H)
- Konan, Y. N., Gurny, R., & Allémann, E. (2002). Preparation and characterization of sterile and freeze-dried sub-200 nm nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 233(1–2), 239–252. [http://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00944-9](http://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00944-9)
- Körbahti, B. K., & Rauf, M. A. (2008). Application of response surface analysis to the photolytic degradation of Basic Red 2 dye. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 166–171. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.016>
- Kwon, H. Y., Lee, J. Y., Choi, S. W., Jang, Y., & Kim, J. H. (2001). Preparation of PLGA nanoparticles containing estrogen by emulsification-diffusion method.

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 182(1–3), 123–130. [http://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00825-6](http://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00825-6)
- Leroux, J.-C., Allemann, E., Doelker, E., & Gurny, R. (1995). New approach for the preparation of nanoparticles by an emulsification-diffusion method. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 41(1), 14–18. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0028898391&partnerID=40&md5=cc35a607ecddd956bf5b9349157b5d27>
- Lim, J., Yeap, S., Che, H., & Low, S. (2013). Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Research Letters*, 8(1), 381. <http://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381>
- Lin, P. C., Lin, S., Wang, P. C., & Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology Advances*, 32(4), 711–726. <http://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>
- Mangalara, S. C. H., & Varughese, S. (2016). Green Recycling Approach To Obtain Nano- and Microparticles from Expanded Polystyrene Waste. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(11), 6095–6100. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01493>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *Journal of Food Science*, 72(3), R39–R55. <http://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- McKay, G. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 343–368. [http://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00228-5](http://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00228-5)
- Mehta, S., Biederman, S., & Shivkumar, S. (1995). Thermal degradation of foamed polystyrene. *Journal of Materials Science*, 30(11), 2944–2949. <http://doi.org/10.1007/BF00349667>
- Moinard-Chécot, D., Chevalier, Y., Briançon, S., Beney, L., & Fessi, H. (2008). Mechanism of nanocapsules formation by the emulsion–diffusion process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 458–468. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.081>
- Mora-Huertas, C. E., Fessi, H., & Elaissari, A. (2011). Influence of process and formulation parameters on the formation of submicron particles by solvent

- displacement and emulsification-diffusion methods: Critical comparison. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163(2), 90–122. <http://doi.org/10.1016/j.cis.2011.02.005>
- Müller, M. (2014). *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I - Principles and Theory*. (M. Müller, Ed.) (Vol. 256). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-40746-8>
- Na, N., Hu, Y., Ouyang, J., Baeyens, W. R. G., Delanghe, J. R., & Beer, T. De. (2004). Use of polystyrene nanoparticles to enhance enantiomeric separation of propranolol by capillary electrophoresis with Hp-beta-CD as chiral selector. *Analytica Chimica Acta*, 527(2), 139–147. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2004.09.085>
- Ngoc, U. N., & Schnitzer, H. (2009). Sustainable solutions for solid waste management in Southeast Asian countries. *Waste Management*, 29(6), 1982–1995. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.031>
- Nimesh, S. (2013). Methods of nanoparticle preparation. In *Gene Therapy* (pp. 13–42). Elsevier. <http://doi.org/10.1533/9781908818645.13>
- Noguchi, T., Miyashita, M., Inagaki, Y., & Watanabe, H. (1998). A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology and Science*, 11(1), 19–27. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1522\(199802\)11:1<19::AID-PTS414>3.0.CO;2-5](http://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1522(199802)11:1<19::AID-PTS414>3.0.CO;2-5)
- OECD. (2018). Waste: Municipal waste. Retrieved April 3, 2018, from <http://dx.doi.org/10.1787/data-00601-en>
- Pahren, H. R., & Clark, C. S. (1987). Microorganisms in municipal solid waste and public health implications. *Critical Reviews in Environmental Control*, 17(3), 187–228. <http://doi.org/10.1080/10643388709388334>
- Park, H., Lee, W., Park, C., Cho, W., & Ha, C. (2003). Environmentally friendly polymer hybrids. *Journal of Materials Science*, 38, 909–915. <http://doi.org/10.1023/A:1022308705231>
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Pinto Reis, C., Neufeld, R. J., Ribeiro, A. J., & Veiga, F. (2006). Nanoencapsulation

- I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2(1), 8–21. <http://doi.org/10.1016/j.nano.2005.12.003>
- Poletto, M., Dettenborn, J., Zeni, M., & Zattera, A. J. (2011). Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. *Waste Management*, 31(4), 779–784. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.027>
- Prechthai, T., Parkpian, P., & Visvanathan, C. (2008). Assessment of heavy metal contamination and its mobilization from municipal solid waste open dumping site. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), 86–94. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.119>
- Prosser, J. H., Brugarolas, T., Lee, S., Nolte, A. J., & Lee, D. (2012). Avoiding cracks in nanoparticle films. *Nano Letters*, 12(10), 5287–5291. <http://doi.org/10.1021/nl302555k>
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Doelker, E., & Fessi, H. (1997). A mechanistic study of the formation of polymer nanoparticles by the emulsification-diffusion technique. *Colloid and Polymer Science*, 275(7), 640–647. <http://doi.org/10.1007/s003960050130>
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Doelker, E., & Fessi, H. (1998). Preparation and characterization of nanocapsules from preformed polymers by a new process based on emulsification-diffusion technique. *Pharmaceutical Research*. <http://doi.org/10.1023/A:1011934328471>
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Fessi, H., & Doelker, E. (1998). Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. *Drug Development and Industrial Pharmacy*. <http://doi.org/10.3109/03639049809108571>
- Quintanar-Guerrero, D., Allémann, E., Fessi, H., & Doelker, E. (1999). Pseudolatex preparation using a novel emulsion-diffusion process involving direct displacement of partially water-miscible solvents by distillation. *International Journal of Pharmaceutics*, 188(2), 155–164. [http://doi.org/10.1016/S0378-5173\(99\)00216-1](http://doi.org/10.1016/S0378-5173(99)00216-1)
- Quintanar-Guerrero, D., de la Luz Zambrano-Zaragoza, M., Gutierrez-Cortez, E., & Mendoza-Munoz, N. (2012). Impact of the Emulsification-Diffusion Method on

- the Development of Pharmaceutical Nanoparticles. *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation*, 6(3), 184–194. <http://doi.org/10.2174/187221112802652642>
- Quintanar-Guerrero, D., Fessi, H., Doelker, E., & Allémann, E. (1997). Procédé de préparation de nanocapsules de type vésiculaire, utilisables notamment comme vecteurs colloïdaux de principes actifs pharmaceutiques ou autres. French Patent 2 766 368.
- Rajeev, A., Erapalapati, V., Madhavan, N., & Basavaraj, M. G. (2016). Conversion of expanded polystyrene waste to nanoparticles via nanoprecipitation. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(4), n/a-n/a. <http://doi.org/10.1002/app.42904>
- Rao, J. P., & Geckeler, K. E. (2011). Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science*, 36(7), 887–913. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001>
- Riddick, T. M. (1968). *Control of Colloid Stability through Zeta Potential: With a Closing Chapter on Its Relationship to Cardiovascular Disease*. Published for Zeta-Meter, inc., by Livingston Pub. Co.
- Samper, S., Garcia-Sanoguera, D., Parres, F., & López, F. (2010). Recycling of Expanded Polystyrene from Packaging. *Progress in Rubber Plastics Recycling Technology*, 26(2), 51–60.
- Sanli, D., Bozbag, S. E., & Erkey, C. (2012). Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part I. Physical transformations. *Journal of Materials Science*, 47(7), 2995–3025. <http://doi.org/10.1007/s10853-011-6054-y>
- Sapsford, K. E., Tyner, K. M., Dair, B. J., Deschamps, J. R., & Medintz, I. L. (2011). Analyzing Nanomaterial Bioconjugates: A Review of Current and Emerging Purification and Characterization Techniques. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4453–4488. <http://doi.org/10.1021/ac200853a>
- Sasse, F., & Emig, G. (1998). Chemical Recycling of Polymer Materials. *Chemical Engineering & Technology*, 21(10), 777–789. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199810\)21:10<777::AID-CEAT777>3.0.CO;2-L](http://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199810)21:10<777::AID-CEAT777>3.0.CO;2-L)
- Seaman, G. (2012). Plastics by the Numbers. Retrieved April 5, 2018, from <https://learn.eartheasy.com/articles/plastics-by-the-numbers/>
- Sternling, C. V., & Scriven, L. E. (1959). Interfacial turbulence: Hydrodynamic

- instability and the marangoni effect. *AIChE Journal*, 5(4), 514–523.
<http://doi.org/10.1002/aic.690050421>
- Steward, P. A., Hearn, J., & Wilkinson, M. C. (2000). An overview of polymer latex film formation and properties, 195–267. Retrieved from <http://wwwcourses.sens.buffalo.edu/ce435/StewardHearnWilkinson2000.pdf>
- Tantra, R., Schulze, P., & Quincey, P. (2010). Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility. *Particuology*, 8(3), 279–285. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2010.01.003>
- Thompsett, D. J., Walker, A., Radley, R. J., & Grieveson, B. M. (1995). Design and construction of expanded polystyrene embankments. *Construction and Building Materials*, 9(6), 403–411. [http://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00069-0](http://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00069-0)
- Valente, I., del Valle, L. J., Casas, M. T., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., Puiggali, J., & Marchisio, D. (2013). Nanospheres and nanocapsules of amphiphilic copolymers constituted by methoxypolyethylene glycol cyanoacrylate and hexadecyl cyanoacrylate units. *Express Polymer Letters*, 7(1), 2–20. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.2>
- Vanderhoff, J. W., El-Aasser, M. S., & Ugelstad, J. (1979). Polymer emulsification process. United States Patent 4177177.
- Vauthier, C., & Bouchemal, K. (2009). Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles. *Pharmaceutical Research*, 26(5), 1025–1058. <http://doi.org/10.1007/s11095-008-9800-3>
- Vergara, S. E., & Tchobanoglous, G. (2012). *Municipal Solid Waste and the Environment: A Global Perspective. Annual Review of Environment and Resources* (Vol. 37). <http://doi.org/10.1146/annurev-environ-050511-122532>
- Viola, G. T., Bacchelli, F., & Fabbri, A. (2006). Thermoplastic Styrenic Polymers. In *Encyclopaedia of Hydrocarbons* (pp. 837–861). Istituto della Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani.
- Wang, Y., Dave, R. N., & Pfeffer, R. (2004). Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process. *Journal of Supercritical Fluids*, 28(1), 85–99. [http://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00011-1](http://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00011-1)
- Wünsch, J. R. (2000). *Polystyrene: Synthesis, production and applications* (Vol. 112). iSmithers Rapra Publishing.

- Xiaoli, C., Shimaoka, T., Xianyan, C., Qiang, G., & Youcai, Z. (2007). Characteristics and mobility of heavy metals in an MSW landfill: Implications in risk assessment and reclamation. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1–2), 485–491. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.056>
- Zambrano-Zaragoza, M. L., Mercado-Silva, E., Gutiérrez-Cortez, E., Castaño-Tostado, E., & Quintanar-Guerrero, D. (2011). Optimization of nanocapsules preparation by the emulsion–diffusion method for food applications. *LWT - Food Science and Technology*, 44(6), 1362–1368. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.10.004>
- Zambrano-Zaragoza, M. L., Quintanar-Guerrero, D., Del Real, A., Piñon-Segundo, E., & Zambrano-Zaragoza, J. F. (2017). The release kinetics of β -carotene nanocapsules/xanthan gum coating and quality changes in fresh-cut melon (cantaloupe). *Carbohydrate Polymers*, 157, 1874–1882. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.075>
- Zare, Y. (2013). Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Management*, 33(3), 598–604. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.031>
- Zhang, C., Chung, J. W., & Priestley, R. D. (2012). Dialysis nanoprecipitation of polystyrene nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 33(20), 1798–1803. <http://doi.org/10.1002/marc.201200335>
- Zhang, Z., & Zheng, H. (2009). Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1388–1393. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.146>

X. ANEXO

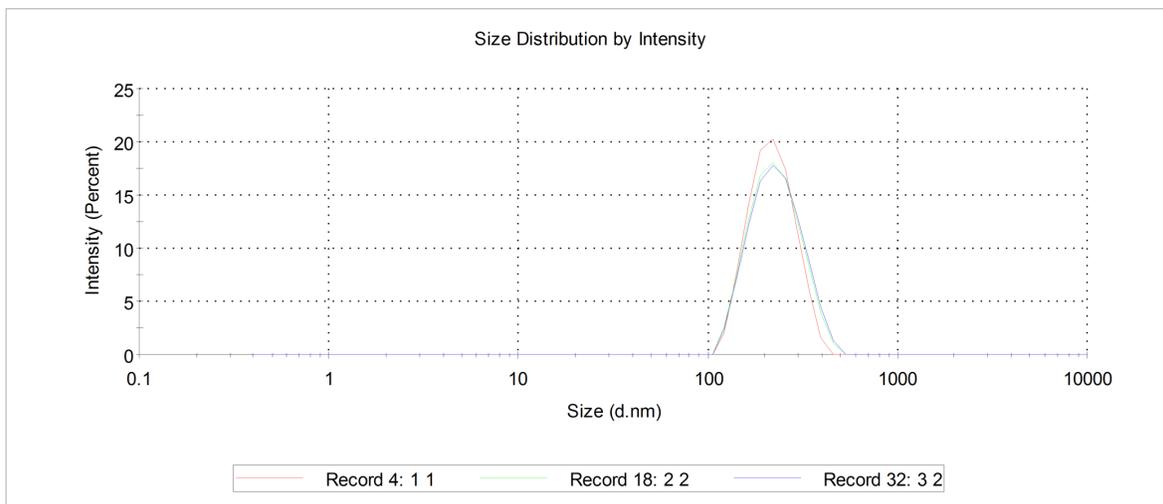


Gráfico de distribución de tamaño de partícula para la formulación optimizada de nanoesferas de poliestireno expandido.

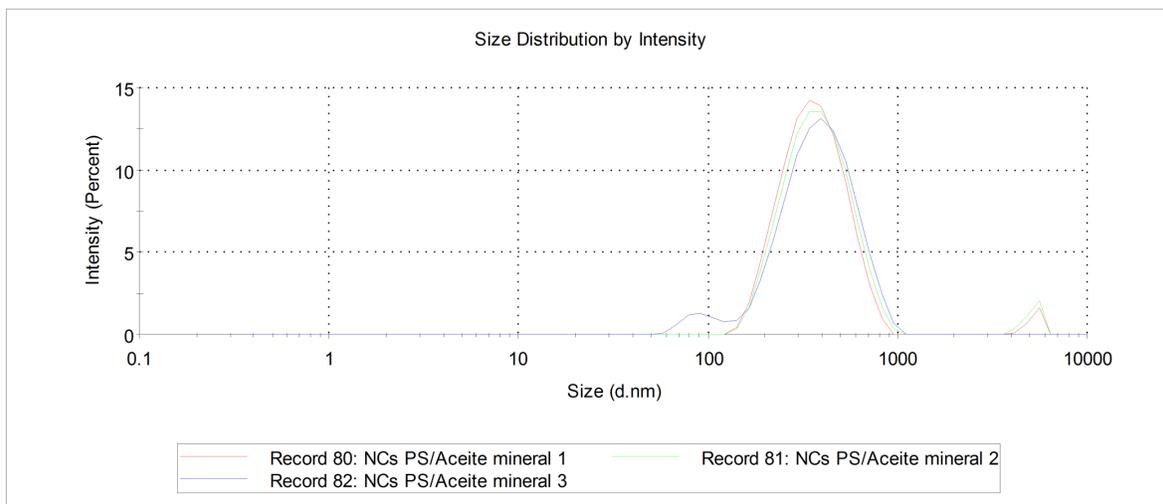


Gráfico de distribución de tamaño de partícula para la formulación optimizada de nanocápsulas de poliestireno expandido con aceite mineral.