

Fabricación y caracterización de nanopartículas de sílice huecas para uso en aislantes térmicos mediante un análisis factorial

Natalia Noriega Ramírez¹, Juan Francisco Hernández Paz¹, José Luis Sandoval Granados², María de los Ángeles Ramírez Ambríz³, Abdessattar Abdelkefi⁴ y Delfino Cornejo Monroy¹

¹Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

²Instituto de Arquitectura, Diseño y Arte, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

³Instituto Tecnológico de Ciudad Juárez.

⁴Department of Mechanical and Aerospace Engineering, New Mexico State University.

Resumen

Los aislantes térmicos contribuyen significativamente al ahorro energético y a mejorar el confort climático en construcciones residenciales; principalmente en lugares con climas tan extremos. Entre el 30 y el 60% de la energía consumida en edificaciones se debe al uso de calefacción y aire acondicionado. La principal característica de un aislante térmico es su baja conductividad térmica. Las nanopartículas de sílice huecas (NPsSH) presentan propiedades físicas y químicas deseables para el desarrollo de materiales aislantes y superaislantes, tal como baja conductividad térmica manipulable con base al tamaño y composición. En este proyecto se determinaron los factores estadísticamente significativos en la fabricación de NPsSH por el método hidrotermal y que ofrecieran la menor conductividad térmica. Se utilizó un diseño factorial 24 con tres puntos centrales, considerando la conductividad térmica y el tamaño de las nanopartículas como las variables de respuesta. Los resultados demuestran que controlando los factores y niveles estadísticamente significativos se puede manipular el tamaño y la conductividad térmica; además se puede concluir que la conductividad es menor para NPsSH que para nanopartículas sólidas, aunado a lo anterior, a menor diámetro de partícula, menor conductividad.

Palabras clave: Nanoaislantes, conductividad térmica, método hidrotermal, diseño factorial, caracterización, nanopartículas de sílice huecas.

Introducción

En zonas de climas tan extremos, como el norte de México, las temperaturas anuales fluctúan en el rango de -10 hasta 40°C , lo que implica un costo para el climatizado de casas y edificios; es decir, las extremas temperaturas conllevan al uso en exceso de recursos energéticos, el consumo de agua y electricidad para calentar los inmuebles en

invierno y en verano para enfriarlos. La energía requerida para el calentamiento y enfriamiento es aproximadamente hasta del 60% de la energía total consumida en el lugar (Kaynakli, 2011).

La necesidad de disminuir el gasto de energía, ha llevado al desarrollo de

materiales aislantes térmicos, que son aplicados en techos y paredes con el fin de disminuir la transferencia de calor. La correcta elección de aislamiento térmico no solo busca el confort térmico en el interior del edificio, también promueve la conservación de energía del edificio, reduce el daño a sus materiales y mejora la acústica (Martínez Amaya, 2006). Estudios reportan que el ahorro energético logrado por el aislamiento térmico es más rentable que otras energías como la eólica o fotovoltaica (Bjorn, 2011).

Los materiales más utilizados para aislar térmicamente desarrollados hasta la fecha, son fibra de vidrio, fibra de piedra, poliuretano, poliestireno extruido y expandido, panel aislante al vacío y aerogel. La fibra de vidrio se utiliza en los Estados Unidos; en México, los paneles aislantes, el poliuretano y el poliestireno. De estos tres, el poliuretano es el que tiene mayores potencialidades y aplicaciones; en cuanto a su conductividad térmica es la mejor opción por estar en un rango entre 0.023 a 0.040 $WmK/$, muy por debajo del poliestireno y de la fibra de vidrio (Asociación técnica del poliuretano aplicado, 2010). El poliuretano puede ajustarse y cortarse a la forma de la construcción, sin embargo, desde su aparición en la década de 1970, no ha tenido mejoras significativas en sus propiedades térmicas. El poliestireno es un producto tóxico, de difícil reciclaje y tiene una conductividad térmica que va desde 0.033 a 0.047 $WmK/$ (Martínez Amaya, 2006). Otros aislantes térmicos poco utilizados, como la celulosa y el aislante de corcho, tienen una mayor conductividad térmica que oscila entre 0.040 y 0.050 W/mK . Cuanto

menor sea la conductividad térmica del material, mejor aislante térmico es, sin embargo, ningún aislante tradicional reúne todos los requerimientos de la mejor forma, a nivel óptimo (Jacques, 1980) (Bjorn, 2011).

Dentro de los materiales nanoaislantes destacan el aerogel y el panel aislante al vacío (VIP), con una conductividad térmica de hasta 0.017 $WmK/$ y 0.08 $WmK/$, respectivamente. Sin embargo, conforme el tiempo avanza, la conductividad térmica aumenta en proporción a su tamaño (Tao Gao B. P., 2013). Las mayores desventajas de utilizar estos materiales, son los costos elevados, la alta fragilidad y problemas de envejecimiento; por lo que seguirán sin utilizarse mientras no bajen los costos y mejoren sus propiedades (Linn Ingunn C. Sandberg, 2013). En el ensamble de materiales nanoaislantes, se utilizan nanopartículas (NPs) en su interior para la mejora de sus propiedades, como seleniuro de cadmio, dióxido de titanio, carbono y sílice. La aplicación de nanopartículas de sílice (SiO_2), se vuelve conveniente para diferentes áreas de investigación principalmente por la facilidad de controlar y modificar su tamaño y porosidad, así como por sus propiedades únicas de baja densidad y conductividad térmica.

En el presente trabajo, se fabricarán y caracterizarán nanopartículas huecas de sílice con baja conductividad térmica, para el desarrollo de un nanoaislante térmico de poliuretano- SiO_2 . El método utilizado es la ruta hidrotermal (Haitham Mohammad Abdelaal, 2014), utilizando silicato de sodio

como precursor de SiO₂ y glucosa como plantilla de sacrificio para obtener nanopartículas huecas y esféricas. La composición química de las NPs de sílice se analizó por espectrofotometría en el infrarrojo (FTIR), la morfología y tamaño por microscopía electrónica de barrido (SEM), y la conductividad térmica por un analizador de propiedades térmicas llamado KD2 Pro. Un nuevo nanoaislante térmico de

poliuretano con NPsSH con baja conductividad térmica, aumentará la calidad y durabilidad del aislante, no dañará al medio ambiente ni la salud de las personas y reducirá el gasto energético. Con estas justificantes, el ser humano se verá beneficiado al utilizar menor refrigeración en verano y menor calefacción en invierno, y en consecuencia, un ahorro monetario.

Materiales y Métodos

Materiales

Dentro de los materiales para la fabricación de nanopartículas de sílice se utilizaron los siguientes: silicato de sodio (Na₂SiO₃) con 40% de SiO₂ de CChem And Solvents LLC, dextrosa monohidrato (C₆H₁₂O₆·H₂O) de Baker al 99.9+%, y agua ultra pura con una resistividad de 18.2 MΩ·cm.

Equipo

El equipo utilizado como soporte para la fabricación de las nanopartículas de sílice fueron los siguientes: parrilla de agitación y calentamiento de Corning PC, báscula analítica de precisión de Ohaus Corporation, purificador de agua ultra pura de Labcono WaterPro, Rotavapor R-3 de BÜCHI Labortechnik, cubeta de ultrasonido de EMAG®, horno de Lingberg, autoclave con teflón de acero inoxidable de 100 ml, microscopio electrónico de barrido de JEOL, KD2 pro de Decagon Devices y espectrofotómetro infrarrojo de Buck Scientific.

Síntesis de Nanopartículas de Sílice huecas (NPsSH)

Basados en la metodología propuesta por Abdelaal, Zawrah, y Harbrecht (2014), se establecieron los factores y niveles en la elaboración del diseño de experimentos. De forma sistemática, se fabricaron las 11 muestras en el orden aleatorizado que se obtuvo del diseño experimental. Para evitar variación en el proceso, las muestras fueron debidamente etiquetadas y fabricadas por la misma persona de la misma manera. Las muestras se pudieron realizar en un total de nueve días y repitiendo la muestra tres que salió contaminada. Una vez fabricadas todas las muestras, se procedió a caracterizarlas.

Los pasos para fabricar una muestra del diseño experimental, por ejemplo la numero 8, se describe de la siguiente manera: se pesaron 0.5 g de glucosa monohidrato, que se disuelven en 10 mililitros de agua desionizada. Esta cantidad se introduce en el vaso de teflón del autoclave y enseguida se agregan 85 ml de agua con la probeta. Se mide con la pipeta la cantidad de 5 mililitros de silicato de sodio,

para agregarlo posteriormente en el vaso de teflón. Una vez disueltos los tres reactivos en el vaso de teflón, se coloca en el autoclave, que debe calentarse a una temperatura de 230°C, bajo agitación y dejarse por 6 h.

Al terminar la reacción química en el autoclave, se coloca la mezcla en el rotavapor, especificando la temperatura del baño de agua y la cantidad de vacío. Se busca la destilación y vaporización del disolvente, en este caso el agua, por medio de un matraz de evaporación rotativo bajo vacío. Después se coloca la mezcla en la centrífuga para precipitar solamente las nanopartículas y entonces desechar el resto compuesto de glucosa y agua. Por último, se calienta la muestra en el horno especificando un aumento de 2°C/min, hasta llegar a

550°C, Se deja la muestra por 5 horas hasta que el núcleo de las nanopartículas se esfume y queden las nanopartículas de sílice huecas.

Diseño experimental

Se fabricaron once muestras con base en el diseño experimental elaborado en el programa Minitab 16®, para determinar cuáles factores son significativos en la minimización de la conductividad térmica. En base a una revisión de literatura y un buen entendimiento del proceso de fabricación de las nanopartículas, se eligieron cuatro factores y dos niveles (Tabla 1). Se eligió un diseño factorial 2^4 fraccionado $\frac{1}{2}$, con resolución IV y tres puntos centrales. Se corrió el diseño con una réplica de once corridas y de forma aleatoria (Tabla 2).

Tabla 1. Factores y niveles considerados para el DOE

Factores	Niveles	
Glucosa monohidrato (mg)	500	1500
Silicato de sodio (ml)	1	5
Tiempo (h)	6	18
Temperatura (°C)	150	230

Tabla 2. Diseño factorial 2^4_{IV}

Orden de corridas	Punto central	Glucosa	Silicato de sodio	Tiempo	Temperatura
1	1	500	1	6	150
2	1	1500	1	6	230
3	1	500	5	6	230
4	1	1500	5	6	150
5	1	500	1	18	230
6	1	1500	1	18	150
7	1	500	5	18	150
8	1	1500	5	18	230
9	0	1000	3	12	190
10	0	1000	3	12	190
11	0	1000	3	12	190

Caracterización

Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR): Se analizaron las muestras para obtener la composición química por medio de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Se determinó si las muestras presentan una longitud de onda igual o diferente que la de sílice o SiO₂. Para hacer la medición, fue necesario rotoevaporar 50 ml de la muestra, para posteriormente poner el polvo obtenido en forma de pastilla con KBr, una solución de bromuro de potasio.

Microscopio electrónico de barrido (SEM): Se analizaron las once muestras fabricadas (huecas y sólidas) para obtener su tamaño promedio, forma y composición química por medio de un microscopio electrónico de barrido (JSM-649OLV), operado a un voltaje de aceleración de 20 kV. Para estos análisis se depositó una gota de la solución coloidal sobre una rejilla de cobre con una película de carbón, la cual se calentó a aproximadamente a 70 °C por 15 min para evaporar el solvente.

KD2 Pro: Por medio de este equipo se analizó la conductividad térmica de las

nanopartículas de sílice huecas y sólidas. La técnica consiste en introducir una aguja específica según el tipo de material a analizar. El equipo viene con tres distintos tipos de agujas: la aguja KS-1 mide materiales aislantes y líquidos de alta o baja viscosidad; TR-1 mide polvos, concreto, sólidos y materiales granulares o porosos, y SH-1, mide la mayoría de materiales sólidos y concreto.

Para evaluar la calibración del instrumento, se realizaron diversas mediciones de agua y aire. De inicio, las muestras estaban en una solución líquida, antes de ser calcinadas, por lo que se utilizó la aguja KS-1. Después, se obtuvieron 10 mediciones diferentes de las nanopartículas calcinadas de la muestra 8. Fue necesario mantener en control ciertos factores para obtener medidas dentro del rango de aceptación, donde el error debe ser menor a 0.01. Se mantuvo una temperatura ambiente de 23°C, evitando vibraciones o sonidos que puedan afectar las mediciones, y se calcularon mínimo tres mediciones de cada una de las muestras.

Resultados y Discusión

Caracterización

Por medio de las técnicas que se explican a continuación, se caracterizaron las nanopartículas de sílice huecas realizadas por el diseño experimental, para obtener medidas de sus tamaños, formas, composición y conductividad térmica. Se estudiaron la mayoría de las muestras antes

y después de su calcinación, es decir, huecas y no huecas.

Espectrofotómetro infrarrojo IR, M530

Se utilizó este instrumento para estudiar la composición química de las nanopartículas de sílice calcinadas. Se puede observar en la Figura 1, el espectro FT-IR de la muestra de sílice 8. Lo importante a notar son los valles de absorción presentadas en 1500, 1100 y

800 cm^{-1} , debido a las distintas vibraciones del grupo SiO. Se puede estimar con las gráficas obtenidas, que estas tienen un comportamiento muy similar a las que por defecto tienen los espectros de la sílice o dióxido de silicio. Una de las diferencias que

se puede observar en el espectro de la muestra 8, en comparación con el espectro determinado de SiO_2 , es la ausencia de los valles en 2900 y 1700 cm^{-1} , debido al hueco que queda en el interior de las nanopartículas al ser calcinadas.

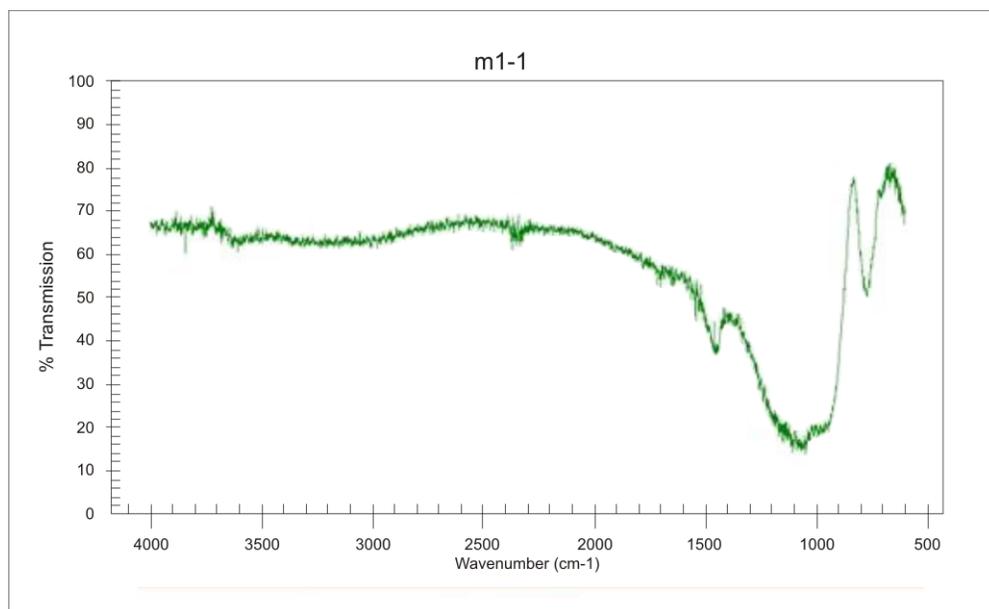


Figura 1. Espectro IR de la muestra 8 de sílice calcinada (NPsSH)

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Se analizaron las muestras antes y después de ser calcinadas, para ver su forma, tamaño y composición química. En las siguientes figuras, se puede observar la muestra 8 antes y después de ser calcinada, donde el tamaño promedio de las nanopartículas es de aproximadamente 900 nm. Se puede concluir, que las nanopartículas se mantienen prácticamente igual en tamaño y forma cuando son calcinadas, la diferencia

reside en su porosidad y en la esfumación de su núcleo (Figura 2b). Las gráficas obtenidas por SEM dieron como resultado, análisis químicos con una composición de sílice, oxígeno y carbono, el cual éste último solo se atribuye por la tira de carbón en la que se realiza las mediciones.

Posteriormente, es necesario realizar otro análisis, para confirmar que las nanopartículas estén completamente huecas, ya que solo por inspección visual no es suficiente para comprobarlo.

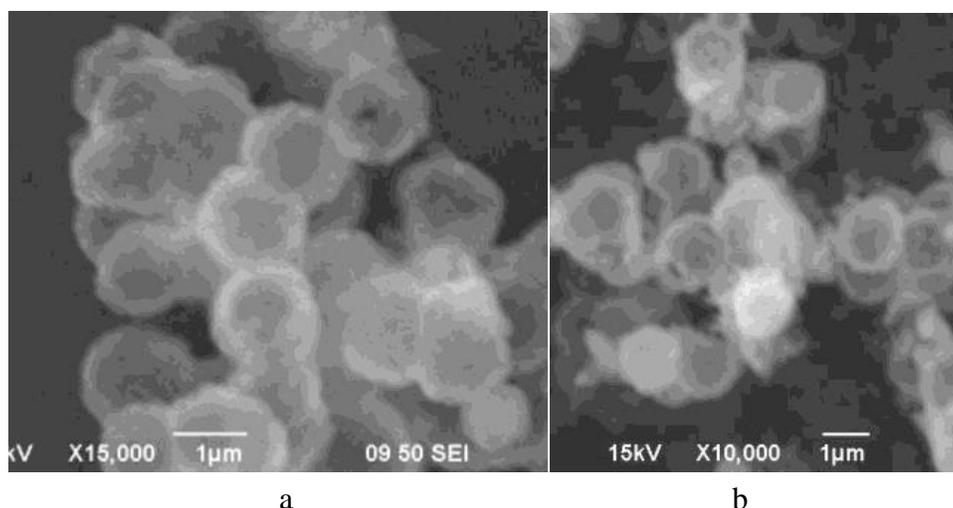


Figura 2. Imágenes SEM de a) NPs de sílice antes de ser calcinadas y b) NPsSH después de ser calcinadas a 550°C

KD2 Pro

Por medio de la técnica de hilo caliente, se analizaron las muestras antes de ser calcinadas, disueltas en agua donde se

obtuvieron las siguientes mediciones (Tabla 3), donde dichas mediciones se obtuvieron en el mismo orden que el modelo aleatorizado arroja.

Tabla 3. Valores promedio obtenidos de la conductividad térmica

Orden de corridas	Glucosa	Silicato de sodio	Tiempo	Temperatura	Conductividad térmica (W/mK)
1	500	1	6	150	0.486000
2	1500	1	6	230	0.510667
3	500	5	6	230	0.540667
4	1500	5	6	150	0.550667
5	500	1	18	230	0.644000
6	1500	1	18	150	0.540667
7	500	5	18	150	0.501667
8	1500	5	18	230	0.579667
9	1000	3	12	190	0.528333
10	1000	3	12	190	0.530333
11	1000	3	12	190	0.546000

Así mismo se analizó la conductividad térmica de nanopartículas sólidas de 1 micra versus nanopartículas de 800-900 nm de tamaño (muestra 8). Las nanopartículas de sílice huecas de la muestra 8 tienen una conductividad térmica promedio de 0.080 W/mK, mientras que las nanopartículas sólidas de aproximadamente una micra obtuvieron una conductividad

térmica de 0.101 W/mK. Es por eso, que entre menor sea el tamaño de las nanopartículas, menor será su conductividad térmica.

Análisis del diseño experimental

Los resultados del análisis de varianza ANOVA para probar las hipótesis dieron los siguientes resultados. Las hipótesis para el

factor C son, H_0 : todas las medias son iguales, contra H_1 : al menos una de las medias es diferente; existe suficiente evidencia con $\alpha = 0.05$ para rechazar H_0 con un valor_p de 0.023. Las hipótesis para la interacción AB (glucosa-silicato) son, H_0 : las medias de las interacciones AB son iguales, contra H_1 : al menos una de las medias es diferente; existe suficiente

evidencia con $\alpha = 0.05$ para rechazar H_0 con un valor_p de 0.026. Las hipótesis para la interacción AD (glucosa-temperatura) son, H_0 : las medias de las interacciones AD son iguales, contra H_1 : al menos una de las medias es diferente; existe suficiente evidencia con $\alpha = 0.05$ para rechazar H_0 con un valor_p de 0.019.

Tabla 4. Resultados de ANOVA para la conductividad térmica

Análisis de Varianza para la Conductividad Térmica						
Fuente	GL	Suma de cuadrados	Suma de cuadrados aj	Cuadrado medio	F	P
Efectos principales	4	0.0087828	0.00878278	0.00219569	23.46	0.041
Glucosa	1	0.0000109	0.00001089	0.00001089	0.12	0.766
Silicato sódico	1	0.0000094	0.00000939	0.00000939	0.10	0.766
Tiempo	1	0.0039605	0.00396050	0.00396050	42.31	0.781
Temperatura	1	0.0048020	0.00480200	0.00480200	51.31	0.023
Interacciones 2-direcc	3	0.0088227	0.00882269	0.00294090	31.42	0.019
Glucosa*Silicato sódico	1	0.0034722	0.00347219	0.00347219	37.10	0.026
Glucosa*Tiempo	1	0.0004500	0.00045000	0.00045000	4.81	0.160
Glucosa*Temperatura	1	0.0049005	0.00490050	0.00490050	52.36	0.019
Curvatura	1	0.0001912	0.00019121	0.00019121	2.04	0.289
Error residual	2	0.0001872	0.00018719	0.00009360		
Error puro	2	0.0001872	0.00018719	0.00009360		
Total	10	0.0179839				

La gráfica de Pareto (Figura 3) muestra la significancia de los factores en orden decreciente, los que rebasan la línea del efecto estandarizado de 4.303, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$ son, la interacción AD, los efectos principales D y C, y la interacción AB. La gráfica revela que el factor D es significativo, al igual que en el ANOVA anterior, pero este factor principal no es considerado individualmente como significativo, si su interacción con A es significativa.

Se realizó el análisis de residuos para verificar los supuestos de normalidad,

linealidad, varianzas iguales y aleatoriedad del ANOVA anterior (Figura 4). Los resultados muestran que el supuesto de normalidad se cumple con la prueba de Kolmogórov (no se rechaza la hipótesis de normalidad con un valor_p de 0.15). Los supuestos de varianzas iguales y linealidad no se cumplen, por lo que es necesario correr una segunda réplica del experimento, que aumente el tamaño de la muestra a 22. El supuesto de aleatoriedad se cumplió con la gráfica de residuos contra el orden.

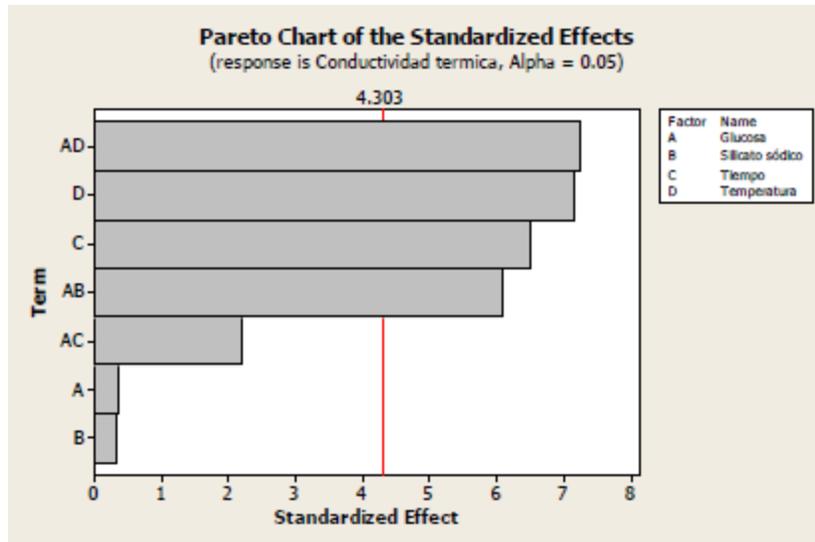


Figura 3. Gráfica de Pareto

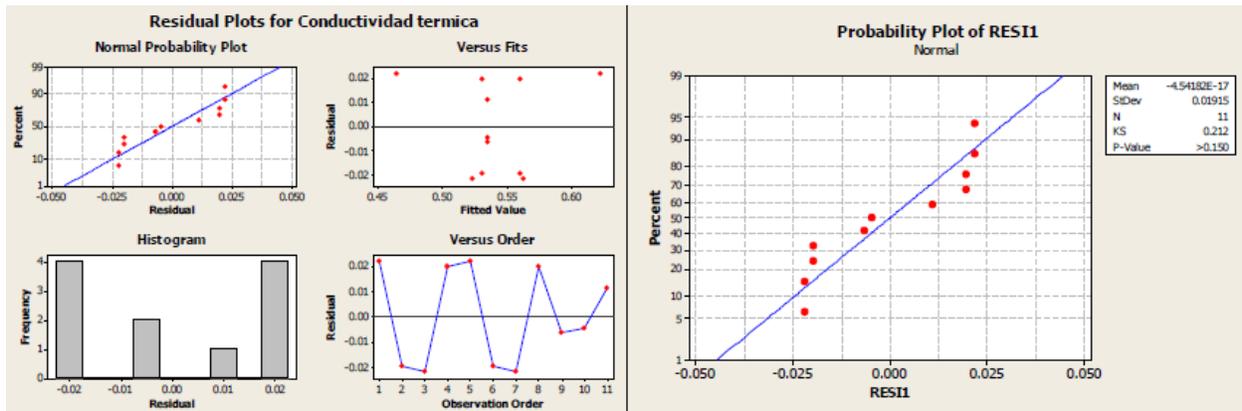


Figura 4. Análisis y prueba de normalidad para los residuos del diseño experimental 2_{IV}^4

Con los datos de conductividad térmica, se realizó un análisis de regresión, y se obtuvo el siguiente modelo de regresión:

$$Y = 0.544425 + 0.0017A - 0.00108B + 0.0225C + 0.02450D + 0.02083AB - 0.00750AC - 0.02475AD \quad (1)$$

que explica hasta un 94.8 % de la variación de la conductividad térmica (R^2 ajustada). Para las pruebas de significancia de los coeficientes, $H_0 \beta_i = 0$ contra $H_1 \beta_i \neq 0$, se rechazó la hipótesis nula con los mismos valores_p obtenidos en el ANOVA, por lo

que hay evidencia con $\alpha=0.05$ para suponer que existe una relación significativa entre los cuatro factores y la conductividad térmica, C y D, y las interacciones AB y AD.

Tabla 5. Modelo de regresión lineal múltiple para la conductividad térmica

Efectos estimados y coeficientes para la conductividad térmica					
Término	Efecto	Coef	SE Coef	T	P
Constante		0.54425	0.003420	159.12	0.000
Glucosa	0.00233	0.0017	0.003420	0.34	0.766
Silicato sódico	-0.00217	-0.00108	0.003420	-0.32	0.781
Tiempo	0.04450	0.0225	0.003420	6.50	0.023
Temperatura	0.04900	0.02450	0.003420	7.16	0.019
Glucosa*Silicato sódico	0.04167	0.02083	0.003420	6.09	0.026
Glucosa*Tiempo	-0.01500	-0.00750	0.003420	-2.19	0.160
Glucosa*Temperatura	-0.04950	-0.02475	0.003420	-7.24	0.019
Ct Pt		0.00936	0.006550	-1.43	0.289

S = 0.00967452
R-Sq = 98.96% R-Sq (pred) = *% R – sq (adj) = 94.80%

La gráfica de interacciones de la Figura 5a permite analizar el comportamiento de los cuatro factores probados, cuando las líneas de dos factores no son paralelas entre ellas, significa que hay interacción entre los factores. Como se muestra en el cuadro superior derecho, la glucosa en el nivel 500 y la temperatura en el nivel 150, ambos en

su nivel bajo, minimizan la conductividad térmica en 0.50 W/mK. Tanto en la graficas de interacción como en la de superficie, parecen mostrar un efecto de curvatura. La Figura 5b muestra la relación entre la conductividad térmica y los factores temperatura y tiempo, donde los niveles bajos de tiempo y temperatura dan una menor conductividad térmica.

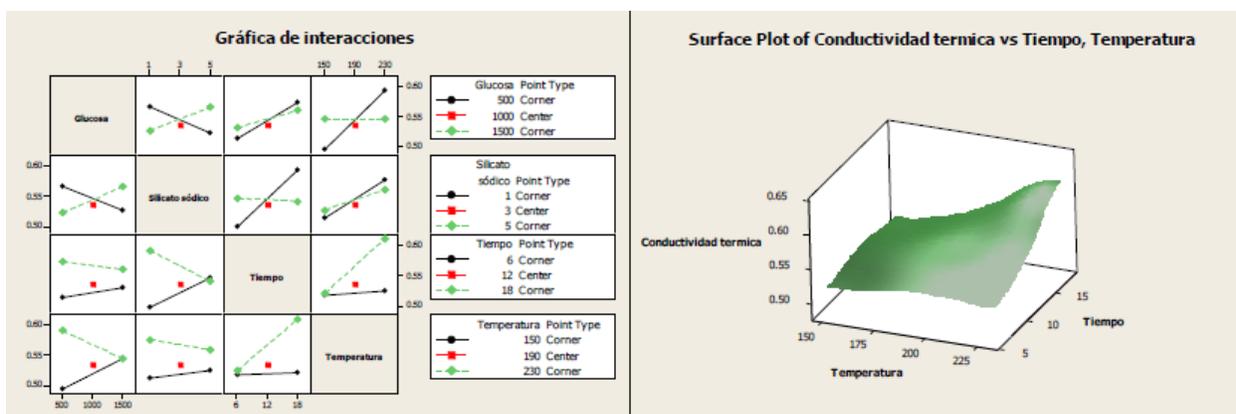


Figura 5. a) Gráficas de interacción para la conductividad térmica y b) Gráfica de superficie de respuesta

Conclusiones

En estas primeras fases de experimentación, se logró identificar los factores significativos. Será necesario fabricar más muestras para lograr una mayor significancia estadística. Con el diseño de experimentos, se logró determinar que los cuatro factores probados tienen un efecto importante sobre la conductividad térmica, y se pudo identificar que en general niveles bajos en los cuatro factores, tienden a minimizar la conductividad térmica.

En base a los resultados obtenidos hasta el momento, se puede confirmar que nanopartículas de sílice de tamaño de 100 nm, tienen una menor conductividad que nanopartículas de 900 nm o micras. Se

concluye también, que para desarrollar un nanoaislante térmico a base de NPsSH, las nanopartículas deben ser porosas y esféricas, hidrofóbicas para evitar la absorción de agua, y estar encapsuladas antes de agregarse al aislante, aunque no hay información suficiente sobre esto hasta el momento.

Con las once muestras fabricadas, no se logró cumplir los cuatro supuestos del ANOVA, por lo que será necesario realizar más replicas hasta lograr una mayor significancia estadística. Así mismo, se recomienda en un futuro, investigar la no linealidad y el efecto de curvatura.

Referencias

Abdelaal, H. M., Zawrah, M. F., & Harbrecht, B. (2014). Facile One-Pot Fabrication of Hollow Porous Silica Nanoparticles. *Chemistry-A European Journal*, 20(3), 673-677.

Asociación técnica del poliuretano aplicado. (Octubre de 2010). Obtenido de www.atepa.org

Bjorn, P. J. (2011). Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions - Properties, requirements and possibilities. *Energy and Buildings*, 43, 15.

Jacques, T. (1980). *Las medidas en la vivienda: acondicionamiento, distribución y aprovechamiento de los espacios útiles*. Reverte.

Kaynakli, O. (2011). A review of the economical and optimum thermal insulation

thickness for building applications. *Elsevier*, 16, 415-425.

Linn Ingunn C. Sandberg, T. G. (2013). Synthesis of Hollow Silica Nanospheres by Sacrificial Polystyrene Templates for Thermal Insulation Applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-6.

Martínez Amaya, V. A. (2006). *Disminución de costos energéticos en la empresa*. Madrid, España: Gráficas Marcar, S.A. .

Tao Gao, B. P. (2013). Monodisperse Hollow Silica Nanospheres for Nano Insulation Materials: Synthesis, Characterization, and Life Cycle Assessment. *ACS Applied Materials & Interfaces*.