

AVALIAÇÃO DO EFEITO BAROCALÓRICO EM POLIURETANO PARA APLICAÇÃO EM REFRIGERAÇÃO

Alexandre Razente (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Silvia Luciana Fávaro (Orientadora), Flávio Clareth Colman (Coorientador), Jean Rodrigo Bocca
e-mail: slfrosa@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Engenharia mecânica/Processos de Fabricação

Palavras-chave: Barocalórico, TPU, refrigeração

Resumo:

Os sistemas de refrigeração convencionais, baseados na compressão e expansão de um fluido refrigerante, passaram por grandes avanços nos últimos anos em termos tecnológicos. No entanto, a utilização de gases nocivos ao meio ambiente ainda é uma realidade, o que tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias limpas para refrigeração. Nesse contexto, é visado o estudo do efeito barocalórico ($E-\sigma_b C$) de poliuretano termoplástico (TPU) e sua potencial aplicação como refrigerante sólido em processos de refrigeração. Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar as características do TPU fabricado por impressão 3D variando a porcentagem de preenchimento do material. O TPU apresentou uma variação de temperatura de $6\text{ }^\circ\text{C}$ para uma pressão de 90 Mpa. No entanto, os resultados indicaram que a porcentagem de preenchimento não influencia na $E-\sigma_b C$ de forma significativa.

Introdução

Os sistemas de refrigeração comumente utilizados baseiam-se na compressão e expansão de fluidos [10][11][1]. Porém para o funcionamento destas máquinas ainda são utilizados gases nocivos ao meio ambiente, por isso muitos trabalhos buscam tecnologias mais limpas [10][11][12] como a utilização de efeitos calóricos [11][5][3]. Refrigeradores com esse conceito podem ser vantajosos quanto ao uso de material sólido ao invés de gasoso, pelo controle simples, possibilidade de reciclagem e menor espaço.

Um material possui efeito i-calórico se na variação de um campo externo (magnético, elétrico ou tensorial), haja variação reversível de entropia (transformação isotérmica) ou temperatura (transformação adiabática) [1][2]. Existem três classificações quanto ao campo externo: magnetocalórico ($E-hC$), eletrocalórico ($E-eC$) e mecanocalórico ($E-\sigma C$). O último ocorre quando o material responde a um campo de tensões. Este é o efeito menos estudado até o momento, no entanto o número de pesquisas tem aumentado significativamente nos últimos anos [1][3][13]. Este ainda é subdividido em três grupos: elástocalórico ($E-\sigma_e C$), barocalórico ($E-\sigma_b C$) e torsiocalórico ($E-\sigma_t C$)

para respectivamente, tensões uniaxial (tração ou compressão livre), compressão isotrópica e torcional.

O $E-\sigma C$, primeiramente descrito por Joule[14] e Kelvin em 1859[16] surge da combinação entre a entropia e comprimento de um material, podendo ser dito que é causada por sua deformação[15]. É vantajoso em relação às outras ($E-hC$ e $E-eC$) quanto ao material e campo utilizados, porque existem materiais mais comuns que apresentam grandes efeitos, além do campo utilizado ser mais simples.

O $E-\sigma_b C$ é encontrado em uma variedade de materiais: desde $(MnNiSi)_{0,62}(FeCoGe)_{0,38}$ e $(NH_4)_3MoO_3F_3$ [17][1] até borracha natural e polidimetilsiloxano (PDMS)[3][4], incentivando estudo em polímeros elastoméricos como o poliuretano (PU).

O PU é formado por duas fases, amorfa (macia) e semicristalina (dura), arranjada alternadamente[6]. Por ser versátil está presente na manutenção industrial, revestimentos químicos e acabamento automobilístico[8] pois, pela seleção de reagentes, o PU pode acabar sendo elastômero (flexível), plástico cristalino (rígido) ou gel viscoso[9].

Visto o contexto testou-se a propriedade barocalórica do poliuretano termoplástico maciço e a influência de estruturas internas macroscópicas no material, a fim de se utilizar como refrigerante sólido. Visando assim reduzir o impacto ao meio ambiente causado pelas atuais máquinas de refrigeração.

Materiais e métodos

Fabricação dos corpos de prova:

Foram fabricados corpos de prova cilíndricos de TPU flexível com filamento flexível TPU 1,75 mm, GTmax3D transparente, com diâmetro de 12 mm e altura de 11 mm, utilizando impressão 3D, em uma impressora Geeetech Prusa I3 Kit Diy. Utilizou-se o software Ultimaker cura para definir os parâmetros de impressão e o preenchimento triangular, de 20 até 100% com intervalos de 20%.

Caracterização do efeito barocalórico:

Foram realizadas medições diretas do ΔT , na estrutura disponível no laboratório situado no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM, bloco 14) da UEM, utilizando um calorímetro similar ao apresentado na Figura 1, desenvolvido conforme descrito por Carvalho e col.[7] com aplicação das pressões de 45 e 90 MPa.

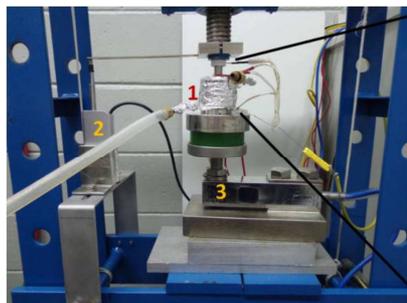


Figura 1 - Calorímetro do CNPEM, Campinas

Primeiro foi posicionado um termopar do tipo K no interior do corpo de prova, em seguida posto o corpo de prova no calorímetro e fechando-o com um pino de aço, então o calorímetro foi posicionado na prensa em uma célula de carga (a prensa foi regulada para a aplicação das cargas).

O teste iniciou com a aplicação e repetição da maior carga a 30 °C, seguido do alívio, isto para que não houvesse influência de deformações plásticas no experimento. Em seguida esperou o corpo de prova entrar novamente em equilíbrio a 30 °C e foi aplicada a carga, esperou-se o equilíbrio e houve descarregamento, novamente esperando o equilíbrio. Repetiu-se o procedimento para a outra carga. Em seguida foi regulado a temperatura da célula para 5 °C acima, repetiu-se até a temperatura de 50 °C.

Resultados e Discussão

Na Figura 2 observa-se a variação de temperatura em função do preenchimento para os ensaios realizados a 30 °C (Figura 2a) e 50 °C (Figura 2b).

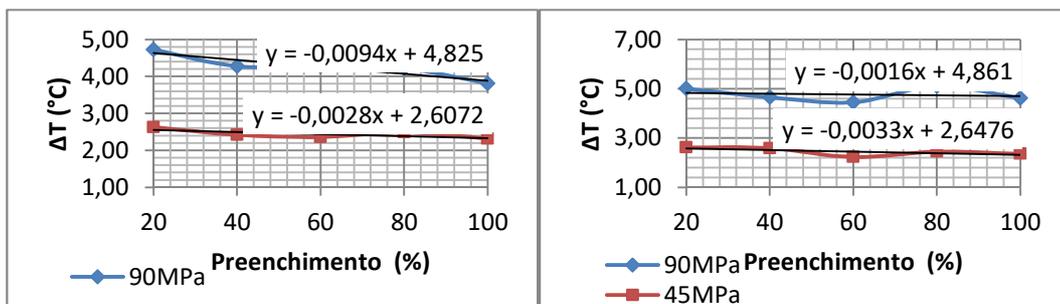


Figura 2: ΔT x preenchimento para T_r igual a a) 30 °C b) 50 °C.

Na Figuras 2 observa-se uma diminuição de ΔT em relação ao preenchimento e um aumento em relação a temperatura de referência (T_r). Nas Figuras a reta de regressão é apresentada com sua equação unicamente para de representar o comportamento global da função, aparentemente insignificante

Foi feito o teste de Tukey, para estudar a significância da relação entre o ΔT e o preenchimento. No Quadro 1 estão apresentados os resultados obtidos para carga de 45 MPa, as células em destaque são para as amostras que apresentaram significância.

Quadro 1

	Compressão					Descompressão				
	20%	40%	60%	80%	100%	20%	40%	60%	80%	100%
20%	-	0,86	0,001	0,001	0,00273	-	0,052	0,0003	0,012	2,07E-06
40%	1,37	-	0,0093	0,0093	0,02375	4,19	-	0,1864	0,96	0,00117
60%	6,71	5,33	-	1	0,9927	7,44	3,251	-	0,497	0,1577
80%	6,71	5,33	0	-	0,9927	5,14	0,948	2,303	-	0,00535
100%	6,11	4,73	0,6	0,6	-	10,8	6,637	3,386	5,689	-

Apesar de ser observada uma relação significativa entre alguns preenchimentos, a falta de padrão entre os quadros e aplicações quanto às células destacadas põe em dúvida a relação. Os dados em geral, evidenciaram a falta de relação entre o preenchimento e o ΔT .

Isso pode ser explicado, pois, para uma estrutura macroscópica, o efeito poderia estar ocorrendo somente após a estrutura interna ter colapsado por inteiro, ou seja, a estrutura macroscópica não apresentou efeito significativo antes do colapso.

Conclusões

O TPU apresenta efeito barocalórico com variação de temperatura em torno de 6 °C, a 90 MPa. No entanto, a variação de temperatura gerada pelo $E-\sigma_b C$ no TPU não é alterada significativamente pela estrutura interna e por tanto, não é um fator relevante para o dimensionamento de um refrigerador de $E-\sigma_b C$.

Referências

- [1] MAÑOSA, L.; PLANES, A. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. *Advanced Materials*, v. 29, n. 11, 2017.
- [2] XIE, Zhongjian; SEBALD, Gael; GUYOMAR, Daniel. Comparison of caloric effects in view of application. *Cornell University*, [s. l.], 15 abr. 2016.
- [3] BOM, N. M. et al. Giant Barocaloric Effects in Natural Rubber: A Relevant Step toward Solid-State Cooling. *ACS Macro Letters*, v. 7, n. 1, p. 31–36, 2018.
- [4] CARVALHO, A. M. G. et al. Giant room-temperature barocaloric effects in PDMS rubber at low pressures. *European Polymer Journal*, v. 99, n. December 2017, p. 212–221, 2018.
- [5] Strässle, Th.; Furrer, A.; Hossain, Z.; Geibel, Ch. Magnetic cooling by the application of external pressure in rare-earth compounds. *Physical Review B*, fev. 2003.
- [6] KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, v.52, n.6, 2007.
- [7] Bom, N.M., Usuda, E.O., Guimarães, G.M., Coelho, A.a., Carvalho, A.M.G. Experimental setup for measuring the barocaloric effect in polymers: Application to natural rubber, *Rev. Sci. Instrum.* 88, 046103 (2017). Erratum: *Rev. Sci. Instrum.* 89, 039901 (2018).
- [8] KONG, Xiaohua; LIU, Guoguang; QI, Hong; M. CURTIS, Jonathan. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Set.* 2013.
- [9] ZHANG, Ling; K. JEONA, Hyun; MALSAM, Jeff; HERRINGTON, Ron; W. MACOSKO, Christopher. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. 2007.
- [10] GOMES DA SILVA, Jucelino; MARCEL GOMES ALMEIDA, Igor. análise experimental do hidrocarboneto r290 para a substituição do CFC12 em refrigerador doméstico. 2010.
- [11] LIU, Xiaoqin; YU, Jianlin; YAN, Gang. Theoretical investigation on an ejector–expansion refrigeration cycle using zeotropic mixture R290/R600a for applications in domestic refrigerator/freezers. 5 nov. 2015.
- [12] MONFARED, Behzad; FURBERG, Richard; PALM, Björn. Magnetic vs. vapor-compression household refrigerators: A preliminary comparative life cycle assessment. *Jun.* 2014.
- [13] IMAMURA, William; S. PAIXÃO, Lucas; O. USUDA, Érik; M. BOM, Nicolau; GAMA, Sergio; S. N. LOPES, Éder; M. G. CARVALHO, Alexandre. I-Caloric Effects: A proposal for normalization. *Refrigeration Science and Technology*, v. 2018-January, p. 179-184.
- [14] Joule JP. On thermodynamic properties of solids. *Phil Trans Roy Soc Lond.* 1859
- [15] SAKATA, A; SUZUKI, N; HIGASHIURA, Y; MATSUO, T; SATO, T. Measurement of the mechanocaloric effect in rubber. *Set.* 2013.
- [16] homson W 1855 On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter. Part I *Quart. J. Math.* 1 57
- [17] SAMANTA, T. et al. Barocaloric and magnetocaloric effects in (MnNiSi) 1– x (FeCoGe) x. *Applied Physics Letters*, v. 112, n. 2, p. 021907, 2018.