

AVALIAÇÃO DO EFEITO BAROCALÓRICO EM MOFS DO TIPO PEROVSKITA PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE REFRIGERAÇÃO SÓLIDA

João Pedro Urbano Alberton (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Sílvia Luciana Fávaro Rosa (Orientador), Laís Webber Aguiar, Gabriel Fornazaro, Jean Rodrigo Bocca e-mail: ra106809@uem.br.

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

Engenharia mecânica/Processos de fabricação

Palavras-chave: Barocalórico, refrigeração, MOF

Resumo:

Projeta-se um grande aumento no uso de sistemas de refrigeração e bombas de calor no planeta durante as próximas décadas, por isso, se faz necessária a busca por alternativas mais eficientes e menos danosas ao meio-ambiente em comparação aos sistemas de compressão de vapor, que são amplamente utilizados. Para tanto, o uso de materiais barocalóricos aplicados à refrigeração sólida surge como uma promissora alternativa. No presente trabalho, foram sintetizadas e caracterizadas estruturas metal-orgânicas (MOFs) do tipo perovskita baseadas em Cobalto, Ferro, Cobre, Níquel e Zinco, as quais tiveram seu efeito barocalórico medido diretamente através da variação de temperatura sob compressão em sistema adiabático. Foram obtidos resultados interessantes principalmente para a MOF de Níquel, que obteve uma variação de temperatura de 3,3 °C.

Introdução

Nas próximas décadas, está previsto um crescimento acelerado do setor de refrigeração e climatização, sobretudo nas regiões mais quentes do planeta e em economias emergentes, em consequência do decréscimo do preço dessas tecnologias e do crescimento populacional.

Atualmente, grande parte dos sistemas de refrigeração funciona à base de compressão de vapor com fluidos refrigerantes. Alguns gases utilizados como refrigerantes, no entanto, fazem parte de um grupo de substâncias com potencial de aquecimento global até dezenas de milhares de vezes maior que o do gás carbônico, além de serem inertes na atmosfera [1].

Uma possível alternativa para a substituição dos sistemas de refrigeração baseados em compressão de vapor são sistemas que funcionem a partir de refrigerantes sólidos com efeitos *i*-calóricos.

Os efeitos *i*-calóricos estão diretamente relacionados aos fenômenos de variação de temperatura (ΔT_S) em processos adiabáticos; ou variação

isotérmica de entropia (ΔST) em sistemas submetidos à variação de uma ou mais grandezas intensivas, tais como, campo magnético, campo elétrico ou campo de tensão mecânica, que são denominados magnetocalórico (Eh-C), eletrocalórico (Ee-C) e mecanocalórico (E σ -C), respectivamente [2].

O efeito mecanocalórico é subdividido em elastocalórico (E σ_e -C), barocalórico (E σ_b -C) e torciocalórico (E σ_t -C). O E σ_b -C é caracterizado pelo aquecimento ou resfriamento de materiais quando submetidos à variação tensão isostática (pressão) [2].

A pesquisa sobre o E σ -C é promissora, pois o mesmo é ainda pouco explorado, mas de simples execução, devido à praticidade da aplicação do estresse mecânico em comparação a um campo magnético ou elétrico.

As estruturas metal-orgânicas do tipo Perovskita com a fórmula geral ABX₃ são uma classe de estruturas metal-orgânicas (MOFs) que despertaram grande interesse por suas propriedades multiferróicas: ferroeletricidade e ferromagnetismo. Algumas perovskitas híbridos orgânico-inorgânico, como o (TPrA)[Mn(dca)3] e o [(CH₃)₂NH₂]Mn(HCOO)₃ foram estudadas. Em 330 K e 70 MPa, o composto apresenta alto efeito barocalórico com valores de ΔST de 35 J kg⁻¹ K⁻¹ e ΔTS de 5 K [2], enquanto o composto [(CH₃)₂NH₂]Mn(HCOO)₃ apresenta ΔST = 39.9 J kg⁻¹ K⁻¹ e ΔTS = 8,1 K à 260 K e 206,5 MPa [5], portanto, se faz interessante o estudo do efeito barocalórico em materiais metal-orgânicos do tipo perovskita.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi sintetizar estruturas metal-orgânicas (MOFs) do tipo perovskita e investigar seu E σ_b -C à temperatura ambiente. Analisar as variações de temperatura, procurando por um material com grande potencial como refrigerante em dispositivos de refrigeração de estado sólido.

Materiais e métodos

Síntese das MOFs

Os materiais utilizados foram nitratos de metais de transição M(NO₃)₃.6H₂O (M = Zn, Fe, Cu, Ni e Co), ácido trimésico (BTC), água destilada, etanol, metanol e DMF.

Com base no apresentado por Tan F. et al [4], foi feita uma mistura com M(NO₃)₃.6H₂O e BTC dissolvidos em H₂O, foi levada a uma estufa em autoclave revestida com Teflon[®]. Após o tempo de centrifugação, os resíduos sólidos foram removidos, lavados com etanol e secos ao ar livre.

Caracterização

Os materiais das amostras foram caracterizados por difração de raio-X (DRX) utilizando o equipamento D6000 Shimadzu (COMCAP-UEM), operando a 40 kV e 30 mA, com fonte de radiação de Cu e sua análise morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Jeol, JSM-6610LV e/ou FEI (COMCAP-UEM).

Efeito Barocalórico

O efeito barocalórico foi avaliado por meio de medições diretas de variação de temperatura a partir de um calorímetro, atuando nas pressões de 42, 86, 130, 174 e 218 MPa nas temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60 °C.

Resultados e Discussão

Foram sintetizadas e caracterizadas MOFs do tipo perovskita com 5 diferentes metais de transição, são eles cobalto, ferro, cobre, níquel e zinco, cada um deles apresentou resultados distintos entre si, como se vê na Tabela 1, nas medições onde a variação de temperatura foi inferior a 0,3 °C, o efeito barocalórico foi considerado desprezível.

Tabela 1 –Efeito barocalórico na temperatura de 60 °C para as MOFs

MOF	Co	Fe	Cu	Ni	Zn
ΔTS (°C)	<0,3	1	0,7	3,3	<0,3
Pressão (MPa)	-	218	218	218	-
T (°C)	-	60	60	60	-

Serão apresentados os resultados apenas para a estrutura de Níquel ($[(CH_3)_2NH_2]Ni^{2+}(HCOO)_3$), que apresentou os melhores valores de ΔTS . O DRX (Figura 1) da amostra de MOF de níquel apresenta dois principais picos, posicionados em $2\theta = 8,782$ e $15,641^\circ$.

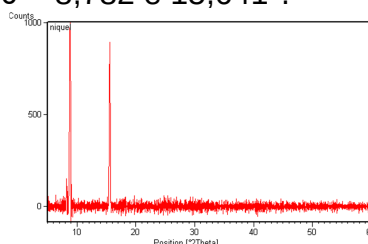


Figura 1 – DRX da MOF de níquel.

A imagem da MEV da MOF de níquel, Figura 2, mostra uma morfologia semelhante a rosetas, tal qual o reportado por Wu X. et al [3].

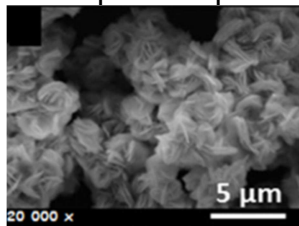


Figura 2 – Imagem de MEV da MOF de níquel.

A MOF de níquel apresentou variação de temperatura, tendo seu valor crescendo proporcionalmente à pressão e temperatura, como se pode observar na Figura 1, pode-se dizer que obteve um valor alto tendo em vista (TPrA)[Mn(dca)3] com $\Delta TS = 5$ K [2] e $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$ com $\Delta TS = 8,1$ K para fins de refrigeração de estado sólido.

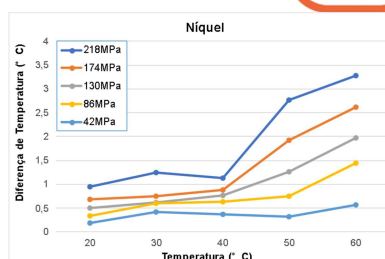


Figura 3 – Resultados das medições de variação de temperatura da MOF de níquel.

Conclusões

Cada uma das MOFs foi sintetizada de acordo com o método reportado na literatura e caracterizada de maneira eficiente por meio das análises em DRX e MEV. Nas medições de ΔTS , algumas delas apresentaram efeito barocalórico, destacando-se a MOF de Níquel, com $\Delta TS = 3,3$ °C em 218 MPa e 60 °C.

Agradecimentos

Agradeço a Fundação Araucária e a Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade e financiamento deste projeto.

Referências

- [1] IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bexand P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- [2] IMAMURA, William et al. i-Caloric Effects: a proposal for normalization. arXivpreprint arXiv:1806.07959, 2018.
- [3] WU, Xiaofei et al. Microwave synthesis and characterization of MOF-74 (M = Ni, Mg) for gas separation. Microporous and Mesoporous Materials, v. 180, p. 114-122, 2013.
- [4] Tan, F. Liu, M. Li, K. Wang, Y. Wang, J. Guo, X., ... Song, C. (2015). Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. Chemical Engineering Journal, 281, 360–367.
- [5] Szafranski, M. Wei, W.-J. Wang, Z.-M. Li, W. Katrusiak, A. (2018). Research Update: Tricritical point and large caloric effect in a hybrid organic-inorganic perovskite. APL Materials, 6(10), 100701.