

ESTUDO TEÓRICO/EXPERIMENTAL DO EFEITO BAROCALÓRICO EM POLOXAMEROS

Pedro Henrique Oliveira Sales (PIBIC/AF-IS-CNPq/FA/UEM), Glecilla Colombelli de Souza Nunes (Coorientadora) e Flavio Clareth Colman (Orientador). E-mail: ra134169@uem.br.

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

3.00.00.00-9 Engenharias (3.05.00.00-1 Engenharia Mecânica/ 3.05.02.03-9 Aproveitamento da Energia).

Palavras-chave: poloxameros, efeito barocalórico, sustentabilidade

RESUMO

A refrigeração em estado sólido, baseada nos efeitos i-calóricos, vem sendo considerada como uma alternativa economicamente viável e ecologicamente amigável para substituição da refrigeração convencional por compressão de vapor. O efeito barocalórico ($E\sigma_b - C$) em polímeros foi capaz de evidenciar, algumas das características necessárias para o sucesso de sua aplicação como refrigerantes em estado sólido, dentre estas: valores gigantes (ou até mesmo colossais) de variação adiabática de temperatura (ΔT_S) e variação isotérmica de entropia (ΔS_T). Neste trabalho, buscou-se apresentar um novo material promissor: os poloxameros (também conhecidos como copolímeros tribloco). No que concerne aos poloxameros avaliados, um efeito barocalórico de intensidade supergigante foi observado na compressão. Os valores máximos de $\Delta T_S = 17$ K e $|\Delta S_T| = 116$ J Kg⁻¹ K⁻¹ (em 218 MPa a 328 K) para o Pluronic® F-68 e $\Delta T_S = 15$ K e $|\Delta S_T| = 89$ J Kg⁻¹ K⁻¹ (em 218 MPa a 329 K) para o Pluronic® F-127.

INTRODUÇÃO

Os sistemas atuais de refrigeração (em sua grande maioria), são baseados nos processos de compressão mecânica e expansão de um fluido refrigerante. Atualmente a sociedade moderna está diante de um grande desafio pois, com o aumento da temperatura média do planeta, também se dá origem a um aumento na demanda por refrigeração. Como os sistemas atuais de refrigeração empregam o

uso de refrigerantes convencionais, que por sua vez, estão diretamente ligados ao fenômeno de aquecimento global, constituiu-se um círculo vicioso. Os efeitos ambientais deletérios relacionados à maior necessidade de se refrigerar impulsionaram nas últimas décadas a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias alternativas que exijam menor consumo energético e que não utilizem agentes nocivos ao meio ambiente. Neste cenário, destacam-se os sistemas calóricos de refrigeração e bombas de calor em estado sólido.

Um sistema calórico de refrigeração em estado sólido substitui os compressores e fluidos refrigerantes, respectivamente, por uma fonte externa de campo "I" e um refrigerante em estado sólido. Quando a fonte externa tem natureza mecânica e a resposta térmica resultante da aplicação de uma pressão hidrostática (Δp), o efeito é denominado como barocalórico ($E\sigma_b - C$). O $E\sigma_b - C$ é caracterizado por meio de uma variação adiabática de temperatura (ΔT_S) e por meio de uma variação isotérmica de entropia (ΔS_T) (USUDA et al., 2022). No que concerne aos materiais com $E\sigma_b - C$, os estudos relatam o potencial barocalórico de novos materiais promissores, dentre estes: os polímeros. Os polímeros foram capazes de evidenciar, algumas das características promissoras para aplicação como refrigerantes em estado sólido, dentre estas: valores gigantes de ΔT_S e ΔS_T para uma ampla faixa de temperaturas (COLMAN et al., 2023). Levando-se em consideração as propriedades barocalóricas promissoras encontradas em polímeros, este estudo tem como objetivo explorar e apresentar a comunidade científica um novo material barocalórico com potencial para aplicação em regeneradores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para caracterização foram selecionados dois tipos diferentes de copolímeros tri-bloco. Os poloxameros (Pluronic[®]) avaliados foram o F-68 (8400 g mol⁻¹) e F-127 (12600 g mol⁻¹). No interior da câmara de pressão foi adicionado material (em fase sólida) até atingir-se o volume necessário para se dar origem a um "corpo cilíndrico" de 12 mm de diâmetro e 22 mm de altura. As medidas diretas da ΔT_S foram realizadas no intervalo de temperatura de 293 a 333 K, sob variação de tensão uniaxial de 42; 86; 130; 174 e 218 MPa (± 3 MPa). A medida indireta de ΔS_T foi obtida por meio da relação de Maxwell apresentada na Equação 1. Os valores de calor específico (C_p) foram obtidos por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

$$\Delta S_T(T, \Delta p) \approx -\frac{C_p(T)}{T} \Delta T_S(T, \Delta p) \quad (1)$$

Foi assumido que o C_p é independente da pressão aplicada e o pico de calor latente subtraído no cálculo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os poloxameros avaliados são copolímeros tribloco PEG-PP-PEG, o que os diferencia inicialmente é a sua massa molar de 8400 g mol^{-1} e 12600 g mol^{-1} para os Pluronics® F68 e F127. Os polímeros manifestam o efeito barocalórico devido a um rearranjo estrutural aliado a redução de volume livre. A hipótese é de que os poloxameros apresentem o mesmo comportamento que os polímeros em sua fase sólida.

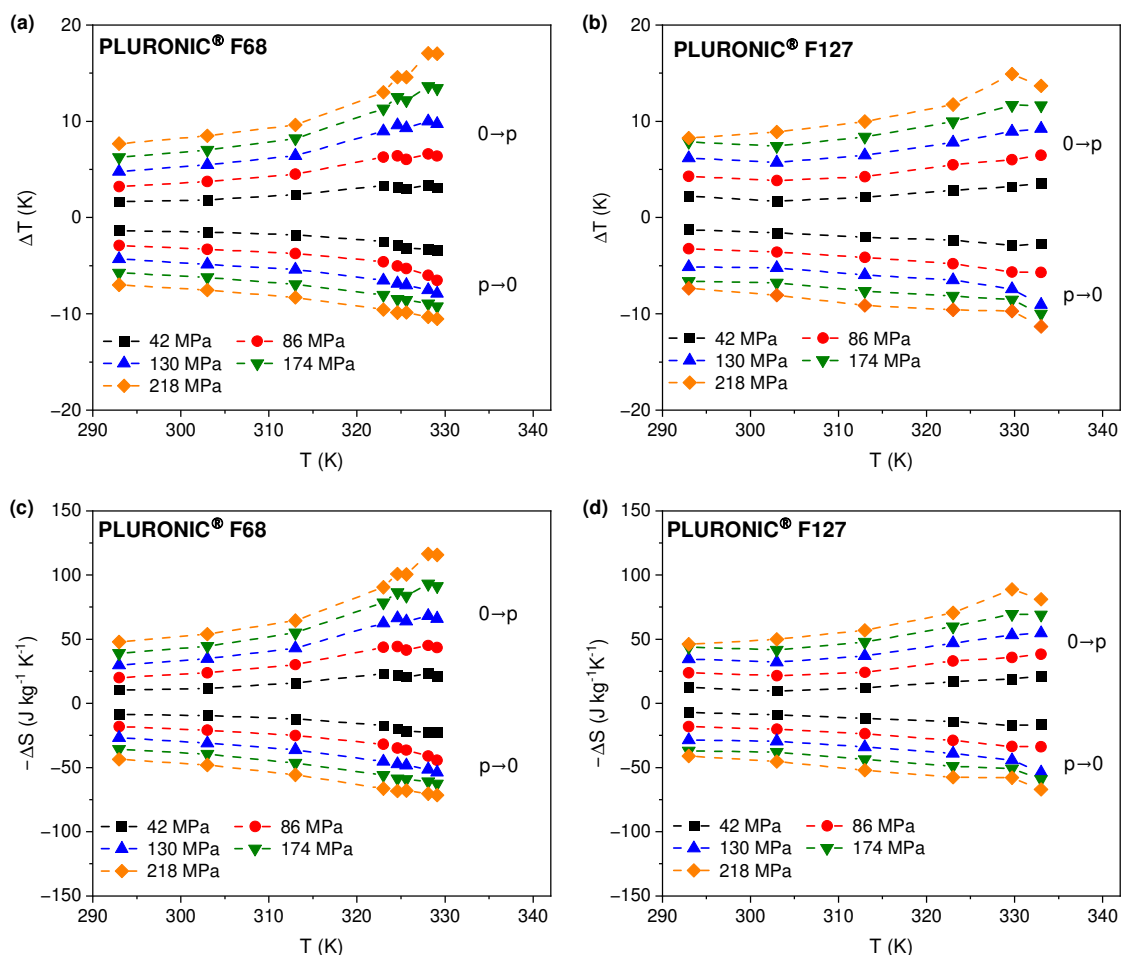


Figura 1 – Variação adiabática de temperatura e isotérmica de entropia em função da temperatura: (a) e (c) Pluronic F68, (b) e (d) Pluronic F127. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

Já quando avaliado um ponto próximo da temperatura de fusão, os copolímeros apresentam valores de efeito barocalórico que vão de grande a supergigante devido a uma transição de fase induzida por pressão, assim como reportado recentemente em alcanos e ácidos graxos. Os valores máximos atingidos para as propriedades barocalóricas de interesse foram $\Delta T_S = 17 \text{ K}$ e $|\Delta S_T| = 116 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (em 218 MPa a 328 K) para o Pluronic® F-68 e $\Delta T_S = 15 \text{ K}$ e $|\Delta S_T| = 89 \text{ J Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (em 218 MPa a 329 K) para o Pluronic® F-127 na compressão, como pode ser observado na Figura 1 (a) até (d). Além disso, os poloxameros evidenciaram um grande efeito barocalórico para uma ampla faixa de temperatura de interesse, assim como previamente observado em outros materiais poliméricos (COLMAN et al., 2023).

CONCLUSÕES

Os poloxameros devido a suas propriedades barocalóricas posicionaram-se como um material promissor para aplicação como refrigerantes em estado sólido. Todavia são ainda necessárias análises complementares, para buscar o entendimento sobre reversibilidade do efeito barocalórico manifestado. Além disso, técnicas complementares poderiam ser utilizadas para elucidar o que acontece estruturalmente na fase sólida, como a técnica de Raman sob pressão (para diferentes temperaturas de interesse).

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

COLMAN, F. C. et al. On the mechanocaloric effect of natural graphite/thermoplastic polyurethane composites. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 27, p. 11029–11043, 6 jul. 2023.

USUDA, E. O. et al. Cooling with cork: envisaging its giant compressive mechanocaloric effect for solid-state cooling devices. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 37, p. 17700–17710, 5 out. 2022.