

AVALIAÇÃO DO EFEITO MECÂNOCALÓRICO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ ELASTOMÉRICA E CARGAS CONDUTORAS

Fernando Alves Fungaes (PIBIC/CNPq), Flávio Clareth Colman, Sílvia Luciana Favaro (orientadora). Email: ra123733@uem.br.

Universidade estadual de Maringá, Centro de tecnologia, Maringá, PR

Palavras-chave: Elastômero termoplástico; Mecanocalórico; refrigeração em estado sólido; grafeno.

RESUMO

A indústria de dispositivos de refrigeração enfrenta desafios ambientais devido ao uso de fluidos refrigerantes prejudiciais ao meio ambiente, com isso, surgiu como alternativa os materiais refrigerantes em estado sólido, dentre estes, os materiais que apresentam os efeitos *i*-calóricos. Este trabalho contempla o efeito Barocalórico, que é caracterizado quando uma pressão hidrostática é aplicada no material. O material de estudo deste trabalho se trata de um polímero que apresenta o efeito barocalórico, o Elastômero Termoplástico (TPE), mas possui uma baixa condutividade térmica, por conta disso, se faz necessário a adição de carga térmicas (grafeno, óxido de grafeno reduzido e óxido de grafeno com níquel e com platina) a fim de melhorar suas propriedades térmicas. Os compósitos de TPE com as diferentes cargas foram produzidos via extrusão e embutimento, utilizando 0,3, 0,5 e 0,7% em massa de cada reforço. O efeito mecanocalórico mostrou resposta térmica sob pressão, com aumento da variação adiabática de temperatura (ΔT_s), atingindo valores de 11,28 °C a 174 MPa e 60°C para a amostra com 0,5% de NiOGR adicionado à matriz de TPE. A condutividade térmica e dureza aumentaram com a proporção de reforço adicionado à matriz elastomérica de TPE, com valores de 0,248 W/ m·K, 16,5 Shore D para o compósito com 0,5% de óxido de grafeno reduzido com níquel. Por fim, é possível concluir que o TPE possui um grande potencial para a aplicação em sistemas refrigerantes em estado sólido, mas ainda é necessário o aprofundamento do estudo para obter melhores resultados.

INTRODUÇÃO

A indústria de refrigeração enfrenta o desafio crítico do uso de fluidos refrigerantes prejudiciais ao meio ambiente. Felizmente, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para superar esse problema. Entre as alternativas inovadoras, destacam-se os métodos de refrigeração baseados em materiais sólidos que exploram os efeitos *i*-calóricos, onde "*i*" representa campos externos como magnéticos, elétricos ou mecânicos. Desses efeitos, o magnetocalórico, o eletrocalórico e o mecanocalórico ganham destaque, sendo este último o efeito barocalórico, surgindo quando pressão hidrostática é aplicada, resultando em variações de entropia ou temperatura.

Uma ampla gama de materiais apresenta o efeito barocalórico, com ênfase nos materiais elastoméricos, que exibem um efeito barocalórico gigante. Exemplos incluem borracha natural (VNR) (Usuda et al., 2017), borracha de nitrilo butadieno (NBR) (Usuda et al., 2019), borracha de polidimetilsiloxano (PDMS) (Imamura et al., 2022) e silicone acético (ASR) (Imamura et al., 2020). Nesse contexto, surge a promissora possibilidade de desenvolver um compósito de elastômero termoplástico (TPE) com adição de grafeno puro, óxido de grafeno reduzido (OGR), óxido de grafeno reduzido com níquel (NiOGR) e óxido de grafeno reduzido com platina ((1%Pt) OGR), visando ampliar a condutividade térmica. Isso resultaria em um material compósito com propriedades ideais para aplicação em máquinas térmicas, aproveitando as vantagens da alta condutividade térmica do grafeno e os óxidos e do efeito mecanocalórico compressivo gigante do TPE (Weerasekera et al., 2022). Em síntese, as tecnologias de refrigeração estão evoluindo rumo a soluções sustentáveis, explorando os efeitos *i*-calóricos em materiais sólidos. O desenvolvimento desses materiais compostos oferece perspectivas animadoras para aplicações eficientes em máquinas térmicas, contribuindo assim para um futuro mais ecologicamente equilibrado.

O objetivo deste trabalho é a fabricação de um compósito de TPE utilizando cargas condutoras térmicas e medir suas propriedades mecânicas (ensaio de compressão e dureza), térmicas (condutividade térmica) e calóricas (ensaio barocalórico), visando a aplicação em sistemas de refrigeração no estado sólido.

MATERIAIS E MÉTODOS

PROCESSAMENTO DO TPE PURO E COMPÓSITOS

O TPE puro e os compósitos com reforço de 0,3, 0,5 e 0,7% em massa de óxido de grafeno reduzido (OGR), com níquel (NiOGR) e platina ((1% Pt) OGR), além do grafeno puro foram produzidos pelo processo de extrusão por uma extrusora da Thermo Scientific, modelo MINI LAB II HAAKE Rheomex de parafusos cônicos duplos, na configuração co-rotante a 200°C e 60 RPM, com um tempo de circulação de 10 minutos. Após a extrusão, foi utilizada uma máquina embutidora metalográfica hidráulica manual da Pantec, modelo Panpress-30, utilizando 10 gramas de amostra picotada sob compressão de 1 kN a uma temperatura de 190°C por 50 minutos (30 de aquecimento sob compressão, 10 de resfriamento sob compressão e 10 de resfriamento livre)

CARACTERIZAÇÃO

A medição de condutividade térmica (k) do TPE e os compósitos foi realizada utilizando um equipamento desenvolvido por Bocca J. R. (2021). Para as medições diretas do efeito mecanocalórico compressivo foi utilizado um calorímetro desenvolvido por Bocca J. R. (2021) nas temperaturas de 20 a 60°C (utilizando um intervalo de 10°C) nas pressões de 42, 86 e 130 e 174 MPa. Um durômetro digital foi utilizado para o ensaio de dureza, seguindo a norma ASTM D2240 na escala Shore D, foram

medidos cinco pontos e feita a média dos valores obtidos em cada ponto. Já o ensaio de compressão foi realizado utilizando uma máquina universal de ensaios EMIC 10000, a fim de obter o módulo elástico (E) das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio mecanocalórico compressível demonstrou a presença de uma resposta térmica sob pressão, tanto para o TPE puro quanto para os compósitos. É notável que com o aumento da tensão de compressão, ocorre um aumento substancial da variação adiabática de temperatura, o TPE puro possui um intervalo de ΔT_s de 3,16 °C a 10,59 °C da menor pressão (42 MPa) à maior pressão (174MPa), na temperatura de 60 °C. Já para os compósitos, há um aumento na maioria dos valores de ΔT_s em relação ao TPE puro, podendo ser evidenciado pela observação dos máximos valores obtidos na pressão de 174 MPa, 10,95 °C, 11,13 °C 11,11 °C (0,3, 0,5 e 0,7% de OGR), 11,10 °C, 11,28 °C, 11,07 (0,3, 0,5 e 0,7% de NiOGR), 10,20 °C, 9,71 °C, 11,20 °C (0,3, 0,5 e 0,7% de (1%Pt) OGR), 10,31 °C, 10,04 °C e 10,78 °C (0,3, 0,5 e 0,7% de grafeno). O aumento de temperatura não implicou para um aumento significativo nos valores de ΔT_s . A Figura 1 é uma normalização da ΔT_s em função da variação de pressão, a fim de comparar todas as amostras onde os compósitos com 0,7% de (1% Pt) OGR, OGR e NiOGR se destacam mais acima e a direita. A Figura 2 apresenta uma análise de transferência de calor das amostras, considerando a ΔT_s multiplicada pela condutividade térmica, pela normalização da ΔT_s pela ΔP , é notável a superioridade da amostra com 0,5% de NiOGR com relação aos outros compósitos, com uma k de 0,248 W/ m.K.

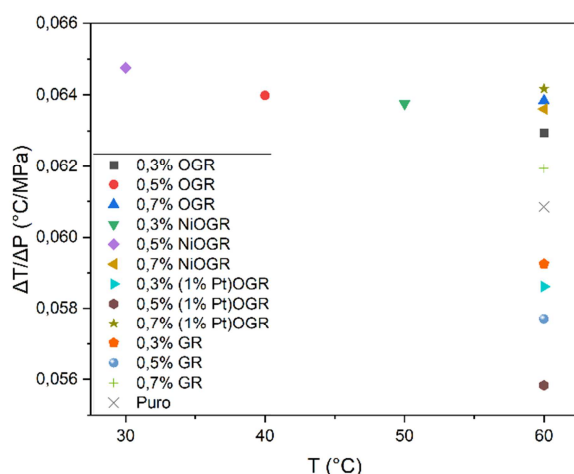


Figura 1: Análise de mérito das amostras.

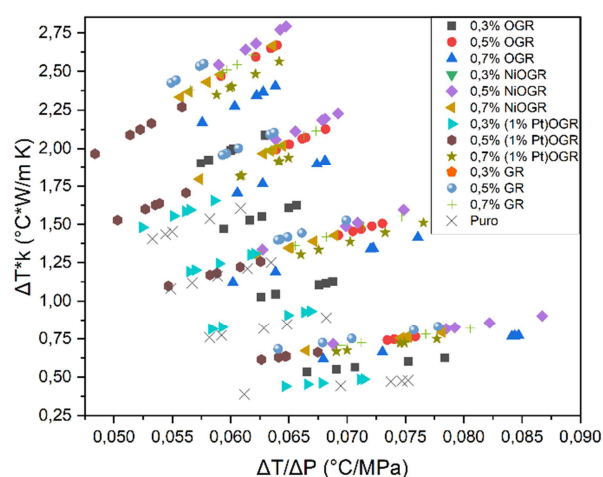


Figura 2: Transferência de calor das amostras.

CONCLUSÕES

Baseando-se nos dados obtidos, podemos concluir que o TPE e seus compósitos possuem capacidade para a aplicação em sistemas térmicos de refrigeração em estado sólido. Aproximando seus valores de ΔT_S aos dos melhores materiais barocalóricos, os valores de condutividade térmica em relação aos materiais poliméricos foram satisfatórios conforme o reforço era adicionado à matriz de TPE. O melhor compósito foi àquele com 0,5% de NiOGR, pois apresentou o maior valor de ΔT_S e de condutividade térmica, mostrando que há a necessidade de aprofundamento no estudo para que futuramente seja possível atingir a melhor constituição para o compósito, mesclando o ganho de condutividade térmica ao desenvolvimento considerável de um efeito mecanocalórico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo incentivo financeiro, ao COMCAP pelo auxílio em análises laboratoriais e orientação, além do apoio dos meus professores e familiares.

REFERÊNCIAS

Artigo de revista

- IMAMURA, W., USUDA, E. O., LOPES, É. S. N., & CARVALHO, A. M. G. (2022). Giant barocaloric effects in natural graphite/polydimethylsiloxane rubber composites. *Journal of Materials Science*, 57(1), 311–323.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06649-9>
- Imamura, W., Usuda, É. O., Paixão, L. S., Bom, N. M., Gomes, A. M., & Carvalho, A. M. G. (2020). Supergiant Barocaloric Effects in Acetoxy Silicone Rubber over a Wide Temperature Range: Great Potential for Solid-state Cooling. *Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)*, 38(9), 999–1005.
<https://doi.org/10.1007/s10118-020-2423-9>
- Usuda, E. O., Bom, N. M., & Carvalho, A. M. G. (2017). Large barocaloric effects at low pressures in natural rubber. *European Polymer Journal*, 92, 287–293.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.017>
- Usuda, E. O., Imamura, W., Bom, N. M., Paixão, L. S., & Carvalho, A. M. G. (2019). Giant Reversible Barocaloric Effects in Nitrile Butadiene Rubber around Room Temperature. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(8), 1991–1997.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00235>
- Weerasekera, N., Ajarapu, K. P. K., Sudan, K., Sumanasekera, G., Kate, K., & Bhatia, B. (2022). Barocaloric Properties of Thermoplastic Elastomers. *Frontiers in Energy Research*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.887006>
- BOCCA J. R, “Efeito barocalórico em compósitos de grafite/poliuretano”. 2021. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em química. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2021.