

ANÁLISE EXPERIMENTAL DO EFEITO BAROCALÓRICO NO PLURONIC® F – 108

Pedro Henrique Vená da Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Flavio Clareth Colman (Orientador). E-mail: ra134920@uem.br.

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

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Mecânica/ Engenharia Térmica.

Palavras-chave: poloxâmeros; efeito barocalórico; refrigeração em estado sólido.

RESUMO

O estudo de novos métodos de refrigeração, especialmente aqueles baseados em efeitos i-calóricos, tem se tornado cada vez mais relevante. A refrigeração em estado sólido é considerada economicamente viável e ambientalmente mais sustentável em comparação aos sistemas convencionais por compressão de vapor, apresentando elevado potencial para substituí-los. Entre os efeitos i-calóricos, o efeito barocalórico em polímeros destaca-se por proporcionar variações significativas de temperatura (em processo adiabático) e de entropia (em processo isotérmico), características essenciais para sua aplicação em refrigeradores de estado sólido. Este projeto tem como foco os poloxâmeros (copolímeros tribloco), com ênfase no Pluronic® F-108, material promissor devido às suas propriedades termodinâmicas e ao desempenho observado sob compressão. Para o Pluronic® F-108, foram obtidos valores máximos de variação adiabática de temperatura de 15,8 K (em 218 MPa e 328 K) e isotérmica de entropia de $107 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (em 218 MPa e 328 K), resultados que evidenciam seu desempenho expressivo frente a outros candidatos.

INTRODUÇÃO

Os sistemas de refrigeração atuais baseiam-se majoritariamente na compressão e expansão de fluidos (TAKEUCHI; SANDEMAN, 2015). Embora amplamente consolidados e confiáveis, esses sistemas operam com eficiência limitada (inferior a 60% do máximo teórico) e apresentam elevado impacto ambiental em função das propriedades dos fluidos utilizados. Durante décadas, compostos como CFCs e HCFCs foram aplicados com sucesso, mas seu efeito destrutivo sobre a camada de ozônio levou à adoção do Protocolo de Montreal (1987) e à substituição gradual por HFCs. Estes, por sua vez, embora não causem depleção da camada de ozônio, possuem elevado Potencial de Aquecimento Global (GWP), contribuindo para o efeito estufa (CAZORLA, 2019). A Emenda de Kigali (2016) reforçou a necessidade de eliminar progressivamente esses compostos, estimulando a busca por alternativas mais limpas (BENHADID-DIB; BENZAOU, 2012).

Entre as alternativas investigadas, destacam-se os sistemas baseados em efeitos calóricos, que substituem fluidos por materiais sólidos sensíveis a campos externos (magnético, elétrico ou mecânico). O efeito mecanocalórico ($E\sigma-C$) surge como promissor por eliminar o uso de compressores e gases nocivos, englobando as variações elastocalórica, barocalórica e torsiocalórica. Enquanto o efeito elastocalórico já apresenta avanços em ligas com memória de forma, o barocalórico desponta como área emergente, sobretudo no estudo de polímeros e compósitos. Esses materiais se destacam pelo baixo custo, boa reversibilidade e desempenho relevante em termos de variação de temperatura adiabática (ΔT_S) e entropia (ΔS_T) sob pressões moderadas, embora limitações térmicas ainda restrinjam sua aplicação prática (LLOVERAS; TAMARIT, 2021).

Neste contexto, esta pesquisa investiga o efeito barocalórico em copolímero tribloco, buscando compreender suas propriedades termomecânicas e potencial de aplicação em dispositivos de refrigeração. O objetivo é contribuir para o avanço de tecnologias mais sustentáveis e eficientes, capazes de reduzir os impactos ambientais associados aos sistemas convencionais e atender às demandas crescentes por refrigeração.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a caracterização, foi selecionado o copolímero tribloco Pluronic® F-108 ($14.600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Aproximadamente 2,3 g do material em fase sólida foram inseridos na câmara de pressão barocalórica. As medidas diretas de ΔT_S foram realizadas no intervalo de temperatura 293 a 323 K, sob aplicação de tensões uniaxiais de 42, 86, 130, 174 e 218 MPa ($\pm 3 \text{ MPa}$). Devido ao intervalo de 0,3 s para aplicação ou remoção da tensão, o processo foi considerado quase adiabático. A ΔS_T foi obtida de forma indireta a partir da relação de Maxwell, conforme a Equação 1. Para esse cálculo, os valores de calor específico (C_p) foram determinados experimentalmente por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

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

O calor específico (C_p) foi assumido como independente da pressão aplicada, sendo o pico referente ao calor latente removido do cálculo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A investigação do efeito barocalórico no copolímero tribloco Pluronic® F-108 evidenciou variações significativas de ΔT_S e ΔS_T associadas à aplicação e remoção de pressão. As curvas obtidas (Figura 1a e 1b) mostraram que o aumento da pressão, de 42 até 218 MPa, intensificou progressivamente ambos os parâmetros. Esse comportamento decorre da reorganização das cadeias poliméricas e da redução do volume livre, mesmo em temperaturas afastadas da transição de fase (COLMAN et al., 2023). Nas proximidades da transição sólido-líquido, os efeitos

tornam-se ainda mais pronunciados devido à sobreposição das mudanças conformacionais com a transformação de estado (IMAMURA et al., 2025).

O Pluronic® F-108 alcançou ΔT_S de até 15,8 K e ΔS_T de 107 J·kg⁻¹·K⁻¹ em compressão, e -14,6 K e 90 J·kg⁻¹·K⁻¹ em descompressão, a 328 K e 218 MPa, confirmando seu potencial barocalórico. Esse desempenho está relacionado à alta fração de PEO (80%), que confere maior ordenamento estrutural. Na Tabela 1, são apresentadas as principais propriedades barocalóricas do Pluronic® F-108, destacando-se a ΔT_S , a variação isotérmica de entropia ΔS_T , o módulo de pressão aplicado (Δp) e o índice de mérito ($\Delta T_S \Delta p^{-1}$), métrica amplamente utilizada para comparar o desempenho de materiais refrigerantes em estado sólido. O F-108 com índice de mérito de 75,2 K·GPa⁻¹, posicionou-se entre os melhores materiais poliméricos estudados e confirmando seu potencial para aplicações barocalóricas.

(a)

(b)

Figura 1 – (a) Variação adiabática de temperatura e (b) isotérmica de entropia em função da temperatura.

Tabela 1. Propriedades barocalóricas de materiais poliméricos

Material	T(K)	ΔT (K)	ΔS_T (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$ \Delta p $ (GPa)	$ \Delta T_S \Delta p^{-1} $ (K GPa ⁻¹)
F108	328	15,8	107	0,21	75,2
TPU	303	10,0	56,8	0,17	57,4
		12,3	69,8	0,22	53,9
PU	303	3,1	21,2	0,04	77,5
		13,1	86,8	0,22	59,5
		2,8	26,0	0,04	70,0
VNR	293	10,2	83,6	0,17	60,0
		23,9	154,4	0,39	61,2
NBR	303	2,5	10,7	0,04	62,5
		8,6	37,7	0,17	50,5
PDMS	303	13,0	58,0	0,15	86,6

CONCLUSÕES

O Pluronic® F-108 demonstrou desempenho barocalórico expressivo, com variações adiabáticas de temperatura de até 15,8 K e variações isotérmicas de entropia de 107 J·kg⁻¹·K⁻¹ sob compressão. Esses resultados, associados à elevada fração de PEO e ao maior grau de ordenamento estrutural, conferem ao material um índice de mérito de 75,2 K·GPa⁻¹, posicionando-o entre os melhores materiais poliméricos conhecidos. Dessa forma, o F-108 apresenta-se como um candidato promissor para aplicações em sistemas de refrigeração por estado sólido, oferecendo alternativas mais eficientes e sustentáveis aos métodos convencionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo financiamento da bolsa, a UEM pela estrutura e ao meu orientador que colaborou com o projeto.

REFERÊNCIAS

BENHADID-DIB, Samira; BENZAOUI, Ahmed. Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant. **Energy Procedia**, v. 18, p. 807–816, 1 jan. 2012.

CAZORLA, Claudio. Novel mechanocaloric materials for solid-state cooling applications. **Applied Physics Reviews**, v. 6, n. 4, p. 041316–16, 26 dez. 2019.

COLMAN, Flávio Clareth *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.

IMAMURA, William *et al.* Colossal Barocaloric Effect in Fatty Acids: Eco-Friendly Refrigerants for Use in Alternative Cooling Technologies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 129, n. 28, p. 12727–12737, 17 jul. 2025.

LLOVERAS, Pol; TAMARIT, Josep-Lluís. Advances and obstacles in pressure-driven solid-state cooling: A review of barocaloric materials. **MRS Energy & Sustainability**, v. 8, p. 3–15, 12 fev. 2021.

TAKEUCHI, Ichiro; SANDEMAN, Karl. Solid-state cooling with caloric materials. **Physics Today**, v. 68, n. 12, p. 48–54, 1 dez. 2015.